

Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství  
VŠB – Technická univerzita Ostrava  
KATEDRA ANALYTICKÉ CHEMIE A ZKOUŠENÍ MATERIÁLU

Studijní obor: Chemická metalurgie

# DISERTAČNÍ PRÁCE

Ostrava, leden 2012

Mgr. Martin Mucha



Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství

VŠB – Technická univerzita Ostrava

KATEDRA ANALYTICKÉ CHEMIE A ZKOUŠENÍ MATERIÁLU



## DISERTAČNÍ PRÁCE

Vzájemné interakce mezi huminovými látkami, bentonitem a olovem.  
Mutual interactions between humic substances, bentonite and lead.

Doktorand: Mgr. Martin Mucha

**Studijní obor: Chemická metalurgie**

Školitel: prof. Ing. Zdeněk Klika, CSc.

Konzultant: Ing. Jiří Pavlovský, Ph.D.

Ostrava, leden 2012

## **Bibliografická identifikace**

Jméno a příjmení autora: **Mgr. Martin Mucha**

Název disertační práce: **Vzájemné interakce mezi huminovými látkami, bentonitem a olovem.**

Název disertační práce anglicky: **Mutual interactions between humic substances, bentonite and lead.**

Fakulta: **Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství**

Studijní obor: **Chemická metalurgie**

Školitel: **prof. Ing. Zdeněk Klika, CSc.**

Konzultant: **Ing. Jiří Pavlovský, Ph.D.**

Rok obhajoby: **2012**

Klíčová slova v češtině: **bentonit, huminové látky, olovo, adsorpce**

Klíčová slova v angličtině: **bentonite, humic substances, lead, adsorption**



Já Martin Mucha prohlašuji, že jsem tuto disertační práci vypracoval samostatně. Veškerou literaturu a ostatní prameny, z nichž jsem při vypracování této disertační práce vycházel řádně cituji a uvádím v seznamu použité literatury.

V Ostravě, leden 2012

Podpis

### ***Poděkování***

Rád bych zde poděkoval všem, kteří mi jakýmkoli způsobem pomohli při tvorbě této práce. Poděkování patří především mému školiteli, Prof. Ing. Zdeňku Klikovi, CSc., za odborné vedení a cenné rady. Také bych chtěl poděkovat mému konzultantovi, Ing. Jiřímu Pavlovskému, Ph.D., za spoustu času stráveného při konzultacích experimentů a jejich výsledků, ale také za vytvoření výborných pracovních podmínek. Dále bych chtěl poděkovat všem kolegům, kteří se postarali o skvělou pracovní atmosféru, bez níž by práce vznikala jen velmi těžko. Chtěl bych také poděkovat jmenovitě Ing. Michalu Ritzovi, Ph.D., RNDr. Martě Valáškové, DrSc., Doc. Ing. Lucii Bartoňové, Ph.D., Doc. RNDr. Václavu Slovákovi, Ph.D. a paní Anně Svačinové za naměření některých výsledků a cenné konzultace k nim.

V neposlední řadě poděkování největší patří mé rodině za jejich podporu, pochopení a důvěru v průběhu celého studia k získání akademického titulu Ph.D.

Tato práce vznikla s podporou Grantové agentury ČR, projekt č. 104/08/P274 a Regionálního materiálově technologického výzkumného centra (RMTVC), projekt č. CZ.1.05/2.1.00/01.0040.

## Abstrakt

V rámci předložené disertační práce byly provedeny experimenty, jejichž cílem bylo objasnit chování huminových látek (HL) při kontaktu s přírodním bentonitem (Bentonit 75, ozn. B75) za různých podmínek. Bylo zjištěno, že interakci HL s B75 nejvíce ovlivňuje valence kationtů obsažených v roztoku, proto byly všechny ostatní faktory zkoumány v přítomnosti jak monovalentních  $\text{Na}^+$ , tak i bivalentních  $\text{Ca}^{2+}$  iontů. Z pohledu kontaktního času bylo zjištěno, že v přítomnosti bivalentních kationtů dochází k ustálení adsorbovaného množství HL na B75 mnohem rychleji než v případě monovalentních kationtů. Dále byl zjišťován vliv hodnoty pH na adsorpci HL, přičemž bylo stanoveno, že s rostoucí hodnotou pH klesá adsorbované množství HL. Tato závislost se projevuje primárně v přítomnosti monovalentních  $\text{Na}^+$  kationtů, v případě bivalentních kationtů je tato závislost zanedbatelná. Posledním faktorem, kterému se tato práce věnuje, je iontová síla, kdy bylo zjištěno, že s rostoucí iontovou silou roste adsorbované množství HL na B75, opět však platí, že závislost se projevuje v mnohem větší míře v přítomnosti monovalentních kationtů v roztoku. Bylo zjištěno, že bivalentní ionty silně zvyšují adsorbované množství HL i pevnost vazby, pravděpodobně tvorbou kationtových můstků. Z analýz připravených materiálů bylo zjištěno, že jsou HL adsorbovány na povrchu B75, kde mohou tvořit v přítomnosti bivalentních kationtů i další vrstvy na již HL pokrytém povrchu B75. K interkalaci HL do mezivrstev nedochází. Vzhledem k vysoké afinitě HL ke kationtům kovů byl zkoumán vliv HL na zachycování  $\text{Pb}^{2+}$  iontů při různých hodnotách pH a různých iontových silách nastavených pomocí NaCl jako základního elektrolytu. Bylo zjištěno, že HL mohou zvýšit zachycené množství  $\text{Pb}^{2+}$  iontů oproti samotnému B75 hlavně tvorbou vyšších vrstev na již pokrytém povrchu B75, kdy  $\text{Pb}^{2+}$  tvoří kationtové můstky. S rostoucí hodnotou pH roste zachycené množství  $\text{Pb}^{2+}$  iontů a naopak s rostoucí iontovou silou základního elektrolytu klesá zachycené množství kationtů  $\text{Pb}^{2+}$ . Bylo také zjištěno, že i při výrazné změně parametrů roztoku (hodnota pH, iontová síla) dochází k pevnému zachycení  $\text{Pb}^{2+}$  iontů v komplexu Pb-HL/B75, čímž jsou olovnaté ionty trvale odstraněny z prostředí. V roztocích zde byly přítomny jak bivalentní  $\text{Pb}^{2+}$ , tak i monovalentní  $\text{Na}^+$  ionty, přičemž HL vykazovaly chování při adsorpci jako v přítomnosti bivalentních  $\text{Ca}^{2+}$  iontů, lze tedy usuzovat, že HL preferují při vazbě na B75 nebo mezi sebou bivalentní kationty.

Klíčová slova: bentonit, huminové látky, olovo, adsorpce

## Abstract

Introduced dissertation work deals with experiments targeted to clarify the behavior of humic substances (HS) in the contact with natural bentonite (type Bentonit 75, B75) at various conditions. It was found out, that the valence of cations present in the solution has the greatest influence at HS interactions with B75. Therefore all another factors were investigated in the presence of both monovalent and divalent cations. From the sight of contact time it was found out, that the adsorbed amount of HS was stabilized much faster in the presence of divalent cations then in the presence of monovalent cations. Further the influence of the pH value on the HS sorption was investigated. It was stated, that the adsorbed amount of HS decreases with increasing pH value. This influence appears mainly in the presence of monovalent cations, in the case of divalent cations the influence of pH value was negligible. Last factor mentioned in this work is the value of ionic strength. It was found out, that the adsorbed amount of HS on the B75 arises with increasing ionic strength, again the effect of ionic strength is greater in the presence of monovalent cations then in the presence of divalent cations. Generally it was found out, that divalent cations increase adsorbed amount of HS and also they increase strength of bonds between B75 and HS or between molecules of HS to each other, which is probably caused by cation bridges formation. It was stated from analyses of prepared materials, that the HS are adsorbed on the surface of B75, where they can form higher layers at the covered B75 surface in the presence of divalent cations. The intercalation of HS to the interlayer doesn't take place. Due to high affinity of HS to the metal cations, the influence of HS to Pb(II) capture was investigated at various pH values and ionic strength values (adjusted by NaCl as background electrolyte). It was found out, that HS can increase the captured amount of Pb(II) against B75 alone, but it is mainly due to the formation of higher layers of HS at the covered clay surface. Pb(II) cations form probably cation bridges between HS and B75 surface. Captured amount of Pb(II) increases with increasing pH value and it decreases with increasing ionic strength of background electrolyte. Also there are observed strongly bound and immobilized Pb(II) cations in the Pb-HS/B75 complex, also after huge change of solution parameters (pH value, ionic strength value). This is probably one of the mechanisms of Pb(II) removing from environment. From the sight of HS, there are both monovalent (Na) and divalent (Pb) cations present in the solution and adsorption of HS shows behavior as in the presence of divalent cations. So it can be stated, that HS prefer divalent cations during binding to B75 surface or to another HS molecule.

Keywords: bentonite, humic substances, lead, adsorption

# OBSAH

1	ÚVOD .....	9
2	ROZBOR SOUČASNÉHO STAVU POZNÁNÍ ZKOUMANÉ PROBLEMATIKY ....	12
2.1	Půdy.....	12
2.2	Fylosilikáty.....	13
2.2.1	Planární fylosilikáty .....	14
2.2.2	Dělení fylosilikátů .....	15
2.2.3	Bentonit .....	19
2.3	Půdní organický materiál .....	19
2.3.1	Huminové látky .....	20
2.4	Interakce HL s jíly.....	26
2.5	Olovo .....	31
2.6	Interakce olova s jíly a HL .....	34
3	POUŽITÉ ANALYTICKÉ PŘÍSTROJE A METODY .....	38
3.1	Použité analytické přístroje .....	38
3.2	Metoda stanovení hodnoty kationtové výměnné kapacity (CEC).....	43
3.3	Metoda stanovení fázového složení použitého bentonitu .....	43
3.4	Kubické spline funkce – zpracování dat .....	44
3.5	Metody provedení jednotlivých experimentů .....	44
3.5.1	Časová závislost sorpce HL na B75 .....	44
3.5.2	Vliv hodnoty pH na sorpci HL na B75 .....	44
3.5.3	Závislost adsorpce HL na iontové síle .....	45
3.5.4	Adsorpce $Pb^{2+}$ iontů na B75 .....	46
3.5.5	Adsorpce $Pb^{2+}$ iontů na HL .....	46
3.5.6	Sorpce $Pb^{2+}$ iontů na B75 v přítomnosti HL .....	47
3.5.7	Vliv hodnoty pH na sorpci $Pb^{2+}$ na B75 v přítomnosti HL .....	47
3.5.8	Vliv iontové síly na sorpci $Pb^{2+}$ iontů na B75 v přítomnosti HL .....	48
4	POUŽITÉ MATERIÁLY .....	49
4.1	Bentonit .....	49
4.2	Huminové látky .....	53
4.3	Další použité chemikálie .....	56
5	VÝSLEDKY A DISKUSE.....	57
5.1	Interakce HL a B75 .....	57
5.1.1	Časová závislost sorpce HL na B75 .....	57
5.1.2	Vliv hodnoty pH na sorpci HL na B75 .....	60
5.1.3	Závislost adsorpce HL na iontové síle .....	69
5.1.4	Vazba HL na B75 .....	82
5.2	Interakce HL a B75 s olovnatými kationty .....	91
5.2.1	Adsorpce $Pb^{2+}$ iontů na B75 .....	92
5.2.2	Adsorpce $Pb^{2+}$ iontů na HL .....	97
5.2.3	Sorpce $Pb^{2+}$ iontů na B75 v přítomnosti HL .....	103
5.2.4	Vliv hodnoty pH na sorpci $Pb^{2+}$ na B75 v přítomnosti HL .....	107
5.2.5	Vliv iontové síly na sorpci $Pb^{2+}$ iontů na B75 v přítomnosti HL .....	115
6	ZÁVĚR.....	125
7	POUŽITÁ LITERATURA.....	130
8	SEZNAM TABULEK.....	136
9	SEZNAM OBRÁZKŮ .....	137
10	POUŽITÉ ZKRATKY .....	140
11	PUBLIKAČNÍ ČINNOST .....	141



# 1 ÚVOD

Půdy patří mezi důležité komponenty životního prostředí. V půdním prostředí probíhá velké množství různých interakcí mezi jednotlivými složkami. Tyto základní složky lze rozdělit na anorganické (různé minerály) a organické (zbytky organismů rostlinného a živočišného původu, produkty degradace těchto zbytků - ve velké míře huminovými látkami, které vznikají z produktů dříve zmíněných degradačních procesů) [1].

Mezi minerály obsažené v půdách patří různé typy primárních a sekundárních silikátů a dalších průvodních minerálů (např. hydratovaných oxidů kovů). Z hlediska reaktivity půd hrají velmi významnou roli zejména fylosilikáty, někdy označované jako aluminosilikáty, nebo vrstevnaté silikáty. Fylosilikáty patří do skupiny jílu (jílových minerálů, jílových materiálů) [1].

Interakce jílových materiálů s anorganickými [2] a organickými látkami patří mezi důležité přírodní pochody. Jednou z hlavních součástí půdního organického materiálu jsou huminové látky [3].

Výzkum huminových látek (HL) začal v Německu na přelomu 18. a 19. století. V posledních desetiletích jsou předmětem intenzivního vědeckého zkoumání. Jedná se o přírodní organické sloučeniny, které vznikají při chemickém a biologickém rozkladu živé hmoty, případně syntetickou činností některých mikroorganismů. HL se nejčastěji dělí podle jejich rozpustnosti v kyselém a alkalickém prostředí. Toto odpovídá stupni kondenzace (velikosti molekul) HL. Fulvové kyseliny (FK) představují nejméně kondenzovanou frakci HL, jsou rozpustné v kyselém i zásaditém prostředí. Huminové kyseliny (HK) jsou již více kondenzované a jsou nerozpustné v kyselém prostředí, v alkalickém však rozpustné jsou. Nejvíce kondenzovanou frakci HL představují huminy, které jsou nerozpustné v kyselém i zásaditém prostředí [4].

Nejdůležitější frakcí jsou HK, protože se podílejí největší měrou na koloběhu uhlíku v přírodě. Udává se, že 60-80 % organického uhlíku v půdě se vyskytuje ve formě HK [5].

V půdním prostředí vytvářejí HK organo-minerální komplexy, kdy se váží na jílový minerál [6].

V půdním prostředí se nacházejí těžké kovy vázané na minerálech, HL nebo rozpuštěné v půdním roztoku [2]. Obsah těchto kovů v poslední době narůstá. Jejich původ lze hledat jak z přírodních, tak hlavně z antropogenních zdrojů. Tento fakt může být nebezpečný hlavně kvůli škodlivosti těchto polutantů pro člověka, ale i pro ostatní živé organismy [7]. Jednou z nejdůležitějších vlastností těchto kovů je jejich nesnadné odbourávání [8].

Eliminace těchto kationtů v půdním prostředí probíhá převážně mechanismem jejich sorpce na půdní anorganický materiál, primárně na jílové minerály [2]. Na odstraňování těchto polutantů se však může podílet i organický materiál půd. Bylo zjištěno, že HL mají velkou afinitu ke kationtům kovů [6], včetně kationtů těžkých kovů jako  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$  a dalších [9]. Bylo zjištěno, že příjem kovů živými organismy se pravděpodobně snižuje adsorpcí těžkých kovů HL, případně komplexy HL – jíl [5]. HL tak nacházejí využití např. v oblasti ochrany přírody, ale také v medicíně, veterinární medicíně a v neposlední řadě také v zemědělství [4].

Předložená disertační práce podává ucelený pohled na dvě oblasti. První z nich je interakce HL s jílem, druhou pak vliv HL a jílu na imobilizaci olovnatých iontů v půdním prostředí. Práce je zaměřena především na:

1) Studium interakcí mezi HL a přírodním bentonitem (ozn. B75) s převažujícím obsahem montmorillonitu. Jsou studovány různé vlivy působící na tuto interakci:

- Časová závislost sorpce HL na B75
- Vliv hodnoty pH na sorpci HL na B75
- Závislost adsorpce HL na iontové síle
- Vliv typu kationu v roztoku ( $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ )

Vzniklé materiály jsou také studovány z pohledu typu sorpce HL na B75, zda dochází pouze k adsorpci na povrch jílu, nebo zda dochází k interkalaci HL.

2) Studium vlivu HL na imobilizaci olovnatých iontů. Práce se zabývá především:

- Adsorpci  $\text{Pb}^{2+}$  na B75
- Adsorpci  $\text{Pb}^{2+}$  na HL
- Sorpci  $\text{Pb}^{2+}$  iontů na B75 v přítomnosti HL
- Vlivem hodnoty pH na sorpci  $\text{Pb}^{2+}$  na B75 v přítomnosti HL
- Vlivem iontové síly na sorpci  $\text{Pb}^{2+}$  na B75 v přítomnosti HL

## 2 ROZBOR SOUČASNÉHO STAVU POZNÁNÍ ZKOUMANÉ PROBLEMATIKY

### 2.1 Půdy

Půdy jsou tvořeny anorganickými (minerály) a organickými sloučeninami. Minerály převažují ve většině typů půd, s výjimkou histosolů. Hlavními minerály tvořícími půdy jsou různé druhy silikátů, především fylosilikáty (smektity, kaolinity, slídy ad.), příp. tektosilikáty. Mimo těchto hlavních minerálů jsou v půdách přítomny ještě doprovodné minerály [1].

Doprovodné minerály představují hlavně hydratované oxidy. Velmi často doprovázejí silikáty v půdách, protože vznikají jako produkt jejich zvětrávání a jsou s nimi těsně spjaty. Jedná se převážně o amorfní minerály, které vykazují velký reaktivní povrch vůči dalším anorganickým a organickým látkám. Navíc jejich povrchy vykazují amfoterní charakter. V půdách, hlavně silně zvětralých, se často vyskytuje  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (gibbsit). K dalším, často se vyskytujícím, se řadí hydratované oxidy železa, primárně  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (hematit),  $\alpha\text{-FeOOH}$  (goethit),  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (maghemit) [1].

Dalšími doprovodnými minerály jsou různé druhy uhličitánů. Uhličitany se vyskytují nejvíce v půdách v oblastech s nižším množstvím srážek. Přítomné  $\text{Ca}^{2+}$  a  $\text{Mg}^{2+}$  ionty mohou precipitovat jako kalcit, aragonit (vše  $\text{CaCO}_3$ ) nebo dolomit ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ), méně často jako více rozpustný sádrovec. K precipitaci  $\text{CaCO}_3$  může docházet také ze spodních vod bohatých na  $\text{Ca}^{2+}$  a  $\text{CO}_2$  po jejich proniknutí do půdních vrstev. Naopak v prostředí bohatém na  $\text{CO}_2$  a vodu dochází k rozpouštění  $\text{CaCO}_3$  za vzniku  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  [10].

Minerály ovlivňují také složení půdního roztoku (kapalné složky půd) díky procesům zvětrávání, srážení a rozpouštění. Také povrch minerálů je značně reaktivní [1].

K základním půdním minerálům patří silikáty, což jsou sloučeniny obsahující ve své struktuře jednotky  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ . Pro reaktivitu půd jsou silikáty velmi důležité [1].

Silikáty se obecně dělí do tzv. **silikátových tříd** podle stupně polymerizace  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  jednotek [1]:

- 1) Nesosilikáty (orthosilikáty) – jedná se o nezávislé křemičitanové tetraedry. Poměr Si:O je u nesosilikátů 0,25 (1:4).
- 2) Sorosilikáty – dochází ke spojení dvou tetraedrických jednotek do struktury  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ . Poměr Si:O je 0,286 (2:7).
- 3) Cyklosilikáty – jsou složeny z 3- nebo 6-ti členných křemičitanových kruhů. Základní jednotky mají složení  $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$  nebo  $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$ . Poměr Si:O je 0,33.
- 4) Inosilikáty – představují řetězcové silikáty. Základní jednotkou je zde  $[\text{SiO}_3]^{2-}$ , respektive  $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$ . Poměr Si:O je 0,33 resp. 0,364.
- 5) Fylosilikáty – minerály této skupiny jsou také nazývány vrstevnaté silikáty. Základní jednotkou je  $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$ . Poměr Si:O je u fylosilikátů 0,4.
- 6) Tektosilikáty – se vyznačují úplným sdílením kyslíkových atomů a síťovou strukturou. Základní jednotkou je  $[\text{SiO}_2]^0$ . Poměr Si:O je 0,5 [1].

## 2.2 Fylosilikáty

Nejdůležitější skupinou minerálů v půdách jsou fylosilikáty, někdy také označované aluminosilikáty, nebo vrstevnaté silikáty. Fylosilikáty patří do skupiny jílových minerálů, jílu [1]. Jíl je definován jako směsný materiál, složený z jemně zrnitých minerálů, který je obecně plastický při přiměřeném obsahu vody a ztvdne po vysušení nebo vypálení [11]. Další možností jak jíl definovat, je na základě velikosti částic. Jako jíl se tak označují materiály s velikostí částic menší než  $2\text{ }\mu\text{m}$  [1]. Fylosilikáty se dělí na planární a neplanární. Planární fylosilikáty obsahují spojitě dvourozměrně periodické sítě tetraedrů a oktaedrů, neplanární obsahují periodické narušení planární struktury, příp. ohnutí, nebo cylindrické svinutí [12].

Fylosilikáty jsou vybudovány z tetraedrů ( $[\text{TO}_4]^{m-}$ ) a oktaedrů ( $[\text{MA}_6]^{n-}$ ), kde T je centrální kation tetraedrů ( $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$ ), M je centrální kation oktaedrů ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$ ) a A představuje anionty, nejen  $\text{O}^{2-}$ , ale i  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  nebo  $\text{F}^-$  [13].

### 2.2.1 Planární fylosilikáty

Planární fylosilikáty sestávají z dvourozměrných sítí tetraedrů o složení  $\text{T}_2\text{O}_5$ , kde T jsou atomy Si a Al. Tyto tetraedry jsou navzájem spojeny třemi vrcholy, čtvrtý vrchol směřuje na libovolnou stranu kolmo na rovinu sítě. Sítě tetraedrů jsou navázány na sítě oktaedrů sdílením aniontů a vytváří tak vrstvy. Vrstvy mohou být navzájem spojeny např. systémem vodíkových vazeb, skupinami kationtů s koordinační sférou nebo jednotlivými kationty [13].

Tetraedrická síť má v idealizovaném případě hexagonální symetrii. V tetraedrických sítích fylosilikátů lze nalézt tetraedry  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ,  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  nebo  $[\text{FeO}_4]^{5-}$ . Uvedené typy tetraedrů se liší velikostí, což je spojeno se vznikem pnutí. Tyto velikostní rozdíly jsou způsobeny substitucí křemíku v tetraedrech. V důsledku rotace tetraedrů dochází k porušení symetrie až ditrigonalizaci a tetraedrická síť se tak deformuje. Další důležitou příčinou ditrigonalizace tetraedrické sítě je poměrně těsné spojení s oktaedrickou sítí přes vrcholové (apikální) kyslíky. Musí být totiž kompenzován případný rozměrový nesouhlas mezi tetraedrickou a oktaedrickou sítí [13]. Deformaci však může způsobit i vliv mezivrstevních kationtů [14] nebo substituce  $\text{Al}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  za  $\text{Si}^{4+}$  v tetraedrické síti, a rovněž není vyloučen ani vliv vodíkových vazeb mezi vrstvami [13].

Oktaedrická síť má obecný vzorec  $[\text{MA}_6]^{n-}$ . Oktaedry spolu sdílí nejen vrcholy, ale také polovinu hran a jsou ve fylosilikátech „položeny“ na jednu z ploch, přičemž jedna trojice aniontů je situována v rovině spodní, druhá v horní. Oktaedry se k sobě váží tak, že dva mají vždy společnou jednu hranu. Společná hrana je tvořena sousedními anionty oktaedrů, kdy jeden patří dolní a druhý horní aniontové síti. Rovina oktaedrických kationtů je umístěna mezi oběma rovinami aniontů [13].

Oktaedry vždy podléhají deformacím. Deformace závisí na způsobu obsazování pozic a také na typu kationtů v oktaedrech, přičemž v menších oktaedrech se vyskytují kationty

s menším iontovým poloměrem (např.  $\text{Al}^{3+}$ ), ve větších oktaedrech se vyskytují kationty s větším iontovým poloměrem ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ) [15].

Spojení tetraedrických a oktaedrických sítí probíhá přes společnou rovinu kyslíkových atomů, pomocí polarizovaných kovalentních vazeb. Tento typ spojení lze nalézt u všech fylosilikátů. Spojením sítí mohou vzniknout dva typy strukturních jednotek – tzv. vrstvy, které se liší počtem vázaných tetraedrických sítí.

- a) **Vrstvy 1:1** – dochází ke spojení 1 tetraedrické a 1 oktaedrické sítě, které mají společnou jednu rovinu  $\text{O}^{2-}$  atomů. Nesdílené atomy  $\text{O}^{2-}$  tetraedrů tvoří tzv. rovinu bazálních kyslíků. Fylosilikáty s vrstvami 1:1 se označují jako 1:1 fylosilikáty. Spojení jednotlivých vrstev je u 1:1 fylosilikátů většinou realizováno pomocí vodíkových vazeb mezi bazálními kyslíky tetraedrické sítě a rovinou aniontů  $\text{OH}^-$  oktaedrické sítě.
- b) **Vrstvy 2:1** – v tomto případě se jedná o spojení jedné oktaedrické a dvou tetraedrických sítí s opačnou polaritou. Oktaedrická síť a jí přilehlé tetraedrické sítě mají společné 2 roviny kyslíkových atomů. Nesdílené atomy  $\text{O}^{2-}$  tvoří 2 roviny bazálních kyslíků. Fylosilikáty s vrstvami 2:1 se nazývají 2:1 fylosilikáty. Spojení jednotlivých vrstev se pak realizuje pomocí spojení dvou tetraedrických sítí přes bazální kyslíky, buď přímo pomocí Van der Waalsových sil, nebo pomocí kationtů, které vytváří spolu s bazálními kyslíky koordinační polyedry, kdy vzniklé vazby mají iontový charakter. Další možností je pak spojení pomocí kationtů s hydratačními obaly. Vazby mezi bazálními kyslíky a hydratačními obaly mají charakter vodíkových vazeb. Prostor mezi vrstvami se nazývá mezivrství [13].

## 2.2.2 Dělení fylosilikátů

Fylosilikáty se nejčastěji dělí na základě uspořádání tetraedrických a oktaedrických sítí. Dalším kritériem je pak obsazení oktaedrických pozic. Chemický vzorec fylosilikátů se většinou vyjadřuje pomocí tzv. 1/2-jednotkové (hexagonální) buňky. V oktaedrické pozici této buňky jsou 3 možné pozice pro kationty. Z těchto pozic mohou být obsazeny buď všechny 3, pak se jedná o tzv. trioktaedrický minerál, nebo jedna z pozic může být vakantní, neobsazená. Takovéto minerály jsou pak nazývány dioktaedrické. Další dělení

v rámci 2:1 fylosilikátů je prováděno za základě náboje na vrstvách [1]. Tabulka 1 uvádí základní dělení fylosilikátů.

**Tab. 1:** Základní dělení fylosilikátů [13]

Skupina	Typ vrstev	Mezivrstevní materiál, náboj (x)	Minerály (příklady)
serpentinu-kaolinu	1:1	bez materiálu nebo jen $H_2O$ , $x=0$	lizardit, berthierin, amesit, nepouit, cronstedtit, kellyit, fraipontit, brindleyit, kaolinit, dickit, nakrit, halloysit (planární)
mastku-pyrofylitu	2:1	bez materiálu, $x=0$	mastek, willemseit, kerolit, pimelit, pyrofylit, feripyrofylit
slíd	2:1	nehydratované jednomocné kationty, $x=0,6-1,0$	annit, siderofylit, biotit, flogopit, eastonit, tainiolit, polytionit, trilitonit, masutomilit, norrishit, aspidolit, efesit, preiswerkit, muskovit, fengit, seladonit, aluminoseladonit, roscoelit, paragonit, nanpingit, tobelit, illit, glaukonit, brammallit
křehkých slíd	2:1	nehydratované dvojmocné kationty, $x=1,8-2,0$	clintonit, bityit, anandit, kinoshitalit, margarit, černikit
smektitů	2:1	hydratované vyměnitelné kationty, $x=0,2-0,6$	saponit, hektorit, sauconit, stevensit, swinefordit, montmorillonit, nontronit, beidelit, volkonskoit
vermikulitů	2:1	hydratované vyměnitelné kationty, $x=0,6-0,9$	vermikulit
chloritů	2:1	hydroxidová síť, x je variabilní	pennin, klinochlor, sheridanit, korundofylit, chamosit, pennantit, nimit, donbasit, cookeit, sudoit
pravidelně smíšených struktur	2:1	podle typu komponent, x je variabilní	corrensit, hydrobiotit, aliettit, kulkeit, rectorit, tosudit



#### **a) Skupina serpentinu-kaolinu**

V přírodě se nacházejí v relativně čisté formě. Neprojevuje se u nich ve větší míře isomorfní substituce. Případný náboj vzniklý isomorfní substitucí je kompenzován další substitucí na jiném místě struktury. 1:1 fylosilikáty tak vykazují velmi malý náboj vrstev. Vrstvy jsou navzájem vázány pomocí vodíkových vazeb. Dioktaedrické 1:1 fylosilikáty jsou označovány jako kaolinity/kaoliny a jsou relativně stabilní vůči zvětrávání. Trioktaedrické 1:1 fylosilikáty se nazývají serpentiny. Serpentine jsou v přírodě nestabilní a podléhají zvětrávání [1].

#### **b) Skupina mastku-pyrofylitu**

Tato skupina patří mezi 2:1 fylosilikáty. V ideálním případě neobsahují žádné mezivrstevné kationty, vrstvy jsou navzájem drženy pomocí Van der Waalsových sil. V přírodě se však vyskytuje určité malé množství isomorfní substituce. Zástupcem dioktaedrických minerálů této skupiny je pyrofylit, zástupcem trioktaedrických minerálů pak mastek [1].

#### **c) Slídy a illit**

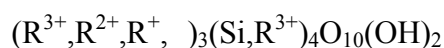
Mezi slídy patří primární i sekundární minerály. Mezivrství těchto fylosilikátů obsahuje jednomocné, v případě křehkých slíd i dvojmocné kationty, ale může také obsahovat i molekuly vody. Mezivrství slíd nelze expandovat. K dioktaedrickým slídám patří např. muskovit (primární silikát), illit a glaukonit, mezi trioktaedrické slídy patří např. flogopit, biotit nebo anit [1].

#### **d) Skupina smektitů**

U smektitů jsou nabitě vrstvy vázány pomocí iontových interakcí mezi vrstvami a hydratovanými kationty v mezivrství. Hydratované kationty nejsou tak těsně vázány na vrstvy a mohou tak být vyměněny. Smektity se opět dále dělí podle obsazení oktaedrických pozic. K dioktaedrickým smektitům patří montmorillonit, beidelit nebo nontronit. Trioktaedrické smektity jsou méně časté, důvodem je nestabilita trioktaedrické vrstvy. K zástupcům patří např. hektorit nebo saponit. U smektitů se vyskytují ve větší míře isomorfní substituce a vakance. Smektity se také většinou nevyskytují v čisté formě, ale ve směsích s dalšími minerály, s křemenem, živci nebo kaolinitem [1].

Ortogonalní buňka (základní strukturní jednotka) má krystalochemický vzorec  $M_6T_8O_{20}(OH)_4$ . Nejčastěji se krystalochemický vzorec uvádí v redukované formě pro tzv. poloviční hexagonální buňku, ve tvaru  $M_3T_4O_{10}(OH)_2$ . „M“ je označení oktaedrických pozic, které mohou být obsazeny jednomocnými, dvojmocnými a trojmocnými kationty ( $R^+$ ,  $R^{2+}$ ,  $R^{3+}$ ), nebo mohou být vakantní ( ). „T“ označuje tetraedrické pozice, při jejichž obsazování dominuje  $Si^{4+}$ , částečně pak mohou být nahrazeny trojmocnými kationty (nejčastěji  $Al^{3+}$ ) [13].

Vzorec pro poloviční hexagonální buňku pak lze napsat ve tvaru:



Pokud má být takto zapsaná vrstva elektroneutrální, musí náboj aniontů kompenzovat náboj kationtů. U reálných smektitů však vrstvy vykazují záporný náboj, který je pak kompenzován kationty v mezivrství. Ve vzorcích se tyto kationty zapisují na začátek, před závorku s kationty oktaedrické vrstvy [13].

Smektity patří v současné době k nejvíce zkoumaným jílovým materiálům. V největší míře je výzkum zaměřen na minerály řady montmorillonit-beidelit, tedy na dioktaedrické smektity [13]. Výzkum smektitů se zaměřuje především na jejich vlastnosti a také vliv na životní prostředí. Zkoumá se především sorpce různých polutantů, jako jsou kationty těžkých kovů a různé organické polutanty a současná imobilizace těchto polutantů v životním prostředí [16].

#### e) Skupina vermikulitů

Primárními minerály pro vermikulity jsou slídy. Vrstvy vermikulitů jsou navzájem vázány pomocí iontových interakcí s mezivrstevními kationty. Mezivrstevné kationty jsou vyměnitelné, mezivrství je přístupné i pro molekuly vody a také je dobře expandovatelné. Zástupci nemají zvláštní názvy, jedná se o dioktaedrický a trioktaedrický vermikulit [1].

#### f) Skupina chloritů

Tato skupina zahrnuje jak primární tak i sekundární minerály. Mezivrstvi obsahuje oktaedrickou hydroxidovou vrstvu, která může jak dioktaedrická, tak i trioktaedrická. Dochází k velmi silnému elektrostatickému přitahování mezi vrstvami a hydroxidovou vrstvou, které je dále posíleno vodíkovými vazbami. Mezivrstvi nelze expandovat. Existují 3 podskupiny na základě typu oktaedrických vrstev: di-dioktaedrické chlority (donbassit), di-trioktaedrické chlority (cookeit) a tri-trioktaedrické chlority (klinochlor) [1].

#### 2.2.3 Bentonit

Bentonit představuje přírodní jílovou horninu s převládajícím obsahem montmorillonitu (MMT) a to cca 70 %. Kromě montmorillonitu obsahuje bentonit ještě další minerály – illit, kaolinit, křemen, uhličitany, příp. organické látky. Hlavní vlastnosti tohoto materiálu však určuje obsah MMT. Nejčastěji se v přírodě vyskytuje Ca- a Mg-forma, méně často pak Na-forma montmorillonitu [13]. Svým minerálním složením se blíží průměrnému minerálnímu složení půd.

#### 2.3 Půdní organický materiál

Organický půdní materiál sestává ze dvou částí, nehumínových a humínových látek (HL). Nehumínové látky tvoří nízkomolekulární organické kyseliny, jednoduché cukry, polysacharidy, aminosacharidy, aminokyseliny, peptidy, proteiny, lipidy, fosfolipidy, nukleové kyseliny a lignin.

Obsahy uhlíku v půdním organickém materiálu se liší podle typů půd a to velmi výrazně. Nejvyšší obsah uhlíku mají tzv. organické půdy – Histosoly, průměrně 42 hm. % C a více. Ostatní typy půd již mají mnohem nižší obsahy organického uhlíku (Andisoly a Spodosoly kolem 5,7 hm. % C, Mollisoly 1,22 hm. % C nebo Alfisoly 0,58 hm. % C) [1]. Průměrný obsah organického uhlíku v různých půdách uváděných Essingtonem [1] s vyloučením Histosolů je 2,1 hm. % C. Tento obsah představuje veškerý organický uhlík, tedy jak humínové, tak i nehumínové látky. Essington [1] dále uvádí, že nejvyšší je obsah HL, druhou největší skupinou jsou sacharidy, které představují dle něj 5 – 25 hm. % z celkového obsahu organického uhlíku.

### 2.3.1 Huminové látky

Jednou z velmi často citovaných definic je definice dle Stevensona [17]: „*HL jsou skupina látek s relativně vysokou molekulovou hmotností, hnědé nebo černé barvy, vytvořené sekundárními syntetickými reakcemi; termín se používá jako obecný název pro popis barevného materiálu nebo jeho frakcí získaných na bázi rozpustnosti; tyto materiály jsou typicky rozlišitelné v půdách (nebo sedimentech), kde se dají odlišit od biopolymerů pocházejících z mikroorganismů a vyšších rostlin (včetně ligninu).*“

Tato definice obsahuje velmi málo informací o chemickém složení a vlastnostech HL. Na druhou stranu pojednává o dělení HL, o jejich makromolekulárním charakteru a také o přirozeném vzniku repolymerizací produktů biodegradace a o podobnosti vůči mikrobiálním a rostlinným biopolymerům [1].

Novější definice, která pojednává o chemické podstatě HL, pochází od MacCarthyho [18]: „*HL představují velmi složitou amorfni směs vysoce heterogenních, chemicky reaktivních a stabilních molekul, které hrají klíčovou roli v ekologickém systému Země. Jsou produkovány během odbourávání biomateriálu a jsou formovány kdekoli v prostředí procesy zahrnujícími chemické reakce náhodně vybraných molekul ze „zásobárny“ rozličných molekul a také procesy chemické alterace vstupujících molekul.*“

Z této definice lze vyvodit, že HL představují komplexní heterogenní směsi reaktivních komponent, které jsou relativně stálé vůči mikrobiálnímu rozkladu [1].

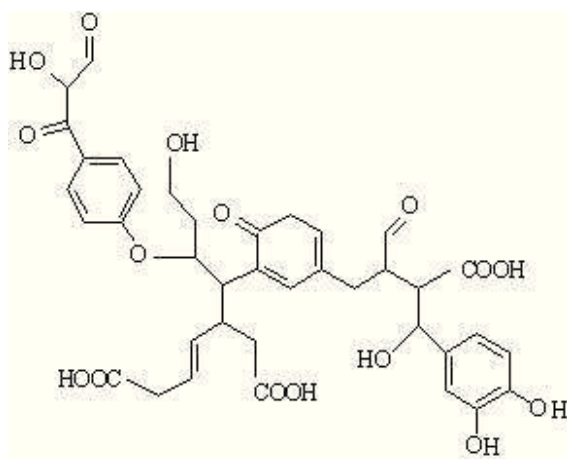
Hlavní rozdíl těchto definic, který je velmi často diskutován, je samotný charakter HL. První přístup pojednává o velkých makromolekulách, vzniklých biotickými a abiotickými syntetickými reakcemi, druhý pak nahlíží na HL jako na supramolekulární asociáty heterogenních, relativně malých molekul [1].

Obě definice pak uvádějí, že HL představují přírodní organické sloučeniny, vznikající chemickým a biologickým rozkladem živé hmoty, případně syntetickou činností některých mikroorganismů [4].

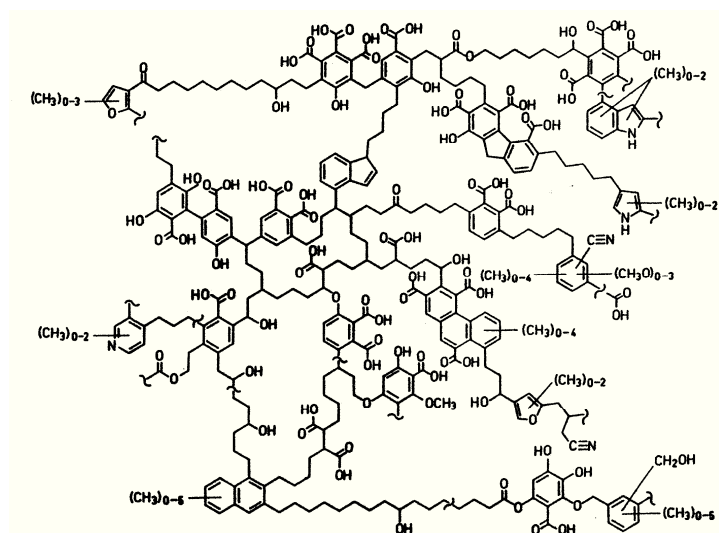
U literatury [19] se uvádí, že 60 – 70 % půdního organického materiálu a 30 – 50 % organického materiálu obsaženého v povrchových vodách představují HL. Dalšími autory [4] bylo zjištěno, 60 – 80 % organického uhlíku v půdě se vyskytuje ve formě HK, ty tedy představují asi nejdůležitější součást HL.

HL představují strukturně velmi složité látky, sestávající z aromatických a alifatických řetězců s množstvím různých funkčních skupin [20]. Molekulová hmotnost HL se pohybuje v rozmezí 2 000 – 200 000 g/mol [4].

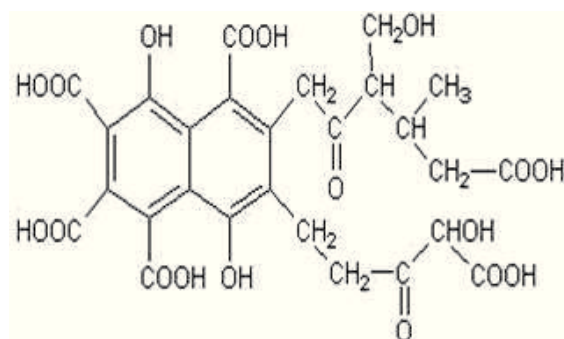
Výzkum HL probíhá hlavně zkoumáním vlastností celku, nikoli jednotlivých molekul. HL totiž představují složité směsi různých molekul. Je tak nemožné stanovit přesnou strukturu, existují pouze pokusy o stanovení „průměrných“ struktur. Na obr. 1 je uveden příklad struktury HK dle Steina [21], na obr. 2 je zobrazena struktura HK dle Schultena a Schnitzera [22]. Obr. 3 pak ukazuje příklad struktury FK dle Buffleta [23]. Obr. 4 zobrazuje model struktury HK dle Steina [21] s vyobrazením rozložení náboje modelovaný v programu Ghemical 2.96a [24], kde jsou modře zobrazeny oblasti záporně nabitě, zeleně oblasti neutrální a červeně oblasti kladně nabitě. Model je vytvořen pro protonizovanou molekulu.



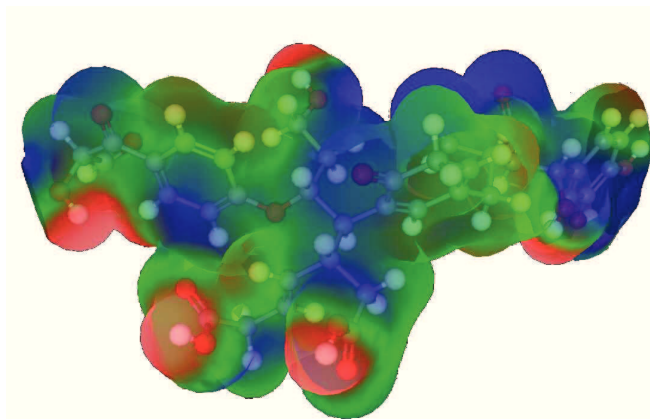
**Obr. 1:** Struktura HK dle Steina [21].



**Obr. 2:**    Struktura HK dle Schultena a Schnitzera [22].



**Obr. 3:**    Struktura fulvové kyseliny dle Buffleta [23].



**Obr. 4:** Rozložení náboje v molekule HK, průměrná struktura dle Steina [21], modelováno v programu Ghemical [24].

Přítomnost různých funkčních skupin v molekulách HL umožňuje, aby byly schopny vázat se na polární i nepolární sloučeniny. Jako nejvíce reaktivní se jeví karboxylové skupiny. Z dalších funkčních skupin jsou zde zastoupeny např. alkoholy, chinonové, hydrochinonové skupiny nebo laktonové a etherové skupiny. V malém množství mohou být zastoupeny také dusíkaté skupiny, příp. skupiny obsahující fosfor nebo síru [4].

HL je možno rozdělit na **humínové kyseliny (HK)**, **fulvové kyseliny (FK)** a **huminy** [4].

HK jsou polymery tmavěhnědé barvy. Základní jednotkou jsou aromatická jádra fenolického nebo chinonového typu. Mohou obsahovat následující funkční skupiny:  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{C}=\text{O}$ ,  $-\text{OCH}_3$ ,  $-\text{PO}_3\text{H}_2$  [4].

Fulvové kyseliny a jejich soli se v půdě vyskytují většinou v adsorbované formě. Mají charakteristické žluté zbarvení. Jsou méně kondenzované, proto se rozpouštějí i ve vodě a zředěných kyselinách [4].

Huminy jsou nerozpustné v kyselých i alkalických roztocích. Jsou mnohem více kondenzované než HK. Jedná se o karbonizované organické látky vázané na minerální podíl půdy, nedají se získat ani mnohonásobnou extrakcí alkáliemi [4].

Elementárním složením (obsah C, H, O, N a S) a také obsahem jednotlivých funkčních skupin se od sebe odlišují nejen HL z různých zdrojů (různé typy půd, HL obsažené ve vodách) ale především jednotlivé frakce HL, tedy HK a FK [1, 4, 20].

HK vykazují vyšší obsah C a zároveň nižší obsah O než FK. HL se velmi často charakterizují pomocí molárních poměrů O/C a H/C. Poměr H/C představuje tzv. stupeň aromaticity. Malá číselná hodnota H/C, ukazuje na vysoký stupeň aromaticity (nenasycenosti) struktury, velká hodnota pak ukazuje na alifatický charakter struktury. Poměr O/C představuje indikátor stupně oxidace ve struktuře. Obecně platí, že HK mají menší hodnotu poměru O/C než FK, což vyplývá z vyššího obsahu -COOH a -COH skupin ve struktuře FK. Z pohledu poměru H/C opět platí, že HK mají menší hodnoty tohoto poměru než FK, HK tedy mají ve větší míře aromatický charakter, FK pak více alifatický charakter struktury [1].

Elementárním složením se však liší i HL získané z různých zdrojů. HL získané z půd se vyznačují vyšším obsahem C a N, nižším obsahem O a také nižší hodnotou poměru O/C než HL extrahované z vod [1]. Dalšími autory [25] bylo zjištěno, že další odlišností je stupeň aromaticity. Tito autoři zjistili, že HL v půdách vznikají primárně z ligninu a jsou značně aromatické. Naproti tomu HL obsažené ve vodách vznikají rozkladem planktonu a obsahují hlavně lineární řetězce a málo aromatických částí.

Dalším hlediskem, které se sleduje je obsah jednotlivých funkčních skupin ve strukturách HL. Např. FK mají téměř všechny kyslík vázaný v karboxylových, karbonylových a hydroxylových skupinách, zatímco u HK tvoří tzv. jádro, tedy strukturní složku (etherové a esterové skupiny). Dále pak u FK představují skupiny C=O převážně ketony, kdežto u HK převládá jejich výskyt v chinonech [4, 20]. HK mají velmi podobný obsah karboxylových a fenolických -OH skupin, kdežto u FK převládají karboxylové skupiny doplněné alkoholovými -OH skupinami [1].

V závislosti na struktuře a obsazích funkčních skupin, mohou HL vykazovat amfofilní charakter. Části obsahující karboxylové skupiny se chovají hydrofilně, alifatické a aromatické části struktury pak vykazují hydrofobní charakter. HL mohou na základě tohoto charakteru agregovat a po dosažení určité kritické koncentrace mohou formovat micely [1]. Touto problematikou se zabývali různí autoři [26 – 28]. Autory v [27, 28] bylo zjištěno, že humáty (soli HK) v alkalickém vodném prostředí snižují povrchové



napětí, oproti povrchovému napětí samotné vody. Z toho může vyplývat, že HL mohou formovat v alkalickém prostředí micely. Guetzloff a Rice [26] tento fakt dokázali, přičemž pro jimi použité HK stanovili kritickou micelární koncentraci 7,4 g HL/l.

Různými autory bylo jistěno, že se HL v půdním prostředí účastní řady redoxních reakcí [29 – 31]. Bylo např. zjištěno, že HL mohou fungovat jako přenašeč elektronů mezi mikroorganismy a oxidy železa. Některé mikroorganismy jsou schopné redukovat HL, které pak dále redukují  $\text{Fe}^{3+}$  obsažený v minerálech a zpřístupňují tak rozpustný  $\text{Fe}^{2+}$  [31]. Často se uvádí chinony, jako součást struktury HL, které jsou primárně redoxně aktivní. Struyk a Sposito [29] však uvádějí, že chinony se na redoxních vlastnostech HL podílí jen z části. Jako další možnost uvádějí ionty  $\text{Fe}^{3+}$ , které jsou vázány na reaktivní skupiny HL.

HL vznikají procesem, který se nazývá humifikace. Jedná se o soubor biochemických reakcí souvisejících s organickým a dusíkovým cyklem v přírodě [4].

V současné době je diskutováno celkem 5 různých mechanismů procesů humifikace, které lze rozdělit do dvou kategorií [1]:

- 1) čistě biologický – spočívá v enzymatické dekompozici biopolymerů a následné enzymatické rekombinaci produktů dekompozice (mechanismy 2, 3 a 4, popsané dále v textu),
- 2) biologická dekompozice biopolymerů a abiotická rekombinace makromolekulárních struktur nebo agregátů (mechanismy 1 a 5).

**Mechanismus 1** – jedna z nejstarších teorií vzniku HL. Někdy je také označována jako cukr-aminová teorie. Monosacharidy a aminokyseliny se podle této teorie rekombinují abiotickými kondenzačními reakcemi (tzv. „Millardovy kondenzační reakce“). Jedná se o náhodné kondenzace aminokyselin a monosacharidů [1].

**Mechanismus 2** – tzv. polyfenolová teorie. Chinonové jednotky HL vznikají podle této teorie jak z rostlinných, tak i z mikrobiálních zdrojů, základem tohoto mechanismu je především lignin, glykosidy a aromatické aminokyseliny. Všechny biopolymery jsou rozloženy na monomerní jednotky a až poté probíhá repolymerizace. Komplexita HL roste se stářím v řadě  $\text{FK} \rightarrow \text{HK} \rightarrow \text{humín}$  [1].

**Mechanismy 3 a 4** – představují podcesty tzv. lignin-proteinové teorie. Vychází z předpokladu, že hlavním zdrojem HL je lignin, tedy rostlinný materiál. V případě mechanismu 3 jsou ligniny jen částečně změněny půdními mikroby. Mechanismus 4 dále navazuje na mechanismus 3 a připouští i enzymatické štěpení vazeb v molekule ligninu. Následně může docházet k repolymerizaci lignitových monomerů. Komplexita HL v podle těchto mechanismů klesá se stářím. Nejdříve vznikají huminy a jejich další oxidací pak HK a FK [1].

**Mechanismus 5** – nazývá se také teorií autoagregace. Vychází, stejně jako mechanismus 1, ze základních jednotek biopolymerů vzniklých depolymerizací. Nenásledují však kondenzační reakce a vznik makromolekulárních struktur, ale náhodná agregace a malých molekul a vznik supramolekulárních agregátů. Molekuly jsou v těchto agregátech poutány pomocí Van der Waalsových sil a vodíkových vazeb [1].

HL hrají také významnou roli při imobilizaci různých anorganických a organických polutantů v životním prostředí. Bylo zjištěno, že mají značnou afinitu k iontům těžkých kovů a podílejí se tak, spolu s jíly na jejich odstraňování z životního prostředí. Dále mohou vázat polutanty používané v např. zemědělství (pesticidy) [5, 9, 19].

HL však nejsou jen žádoucí. Při čištění vod pro vodárenské účely představují problém, protože negativně ovlivňují chuťové vlastnosti pitné vody. I zde je jedním z hlavních mechanismů adsorpce HL na jílové materiály, např. na bentonity [33].

## 2.4 Interakce HL s jíly

Sorpce organického materiálu na jílové minerály patří mezi důležité přírodní pochody [3]. Jones a Bryan [19] uvádějí, že koloidní stabilita jílových částic je zlepšována adsorpcí organického materiálu. Tyto vlastnosti studovali na množství různých jílových minerálů, např. na kaolinitu, montmorillonitu nebo beidelitu. Sutton a Sposito [34] uvádějí, že půdy bohaté na montmorillonit obsahují také větší množství organického materiálu.

HL v půdním prostředí vytvářejí organo-minerální komplexy, kdy se váží na jílový minerál [4].

Obecně se uvádí několik různých mechanismů sorpce organického materiálu a tedy i HL na povrch jílu. Především se uvádí ligandová výměna, kationtové můstky (včetně vodních můstků), aniontová výměna, kationtová výměna, Van der Waalsovy interakce a hydrofobní interakce. Pro sorpci čistých HK se předpokládá jako dominantní mechanismus ligandová výměna, příp. komplexace přes H-vazby při nízkém pH. Při vysokém pH jsou skupiny  $\text{-COOH}$  a  $\text{-COH}$  disociované, ve formě aniontů, hlavním mechanismem sorpce se stávají kationtové můstky [5, 32, 35 – 37].

Sorpci HL na povrchy jílu ovlivňuje množství faktorů. Obecně se uvádí, že sorpce HL roste s klesajícím pH a s rostoucí iontovou silou a značně ji ovlivňuje také přítomnost multivalentních iontů (např.  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ) [35, 38, 39]. Sorpci HL na jíl mohou také ovlivnit HL nebo obecně organický materiál, který je na jílu už přítomen [40, 41].

Pokles adsorpce HL s rostoucí hodnotou pH lze vysvětlit ztrátou protonů jak ze strany povrchu jílu, tak ze strany funkčních skupin HL při vyšších hodnotách pH, čímž se stávají mnohem více negativně nabitými. Při nižších hodnotách pH jsou karboxylové skupiny protonizovány, tj. mají snížený negativní náboj, což vede ke snížení elektrostatického odpuzování mezi HL a povrchem jílu. Tyto protony mohou zprostředkovat vodíkové vazby na elektronegativní atomy kyslíku ve strukturách jílu. Navíc protonované a tedy nedisociované HL jsou hydrofobní, mohou se tak uplatnit i hydrofobní interakce. Rostoucí pH způsobuje vyšší ionizaci funkčních skupin HL, a tím jejich zápornější náboj, čímž se projevuje vyšší míra odpuzování s povrchy minerálů [6, 35, 38, 41, 42].

Jak bylo uvedeno výše, se stoupající iontovou silou, roste i adsorbované množství HL. Tento fakt může být vysvětlen několika mechanismy, jak uvádí Doulia a kol. [33]:

- 1) Může docházet ke snížení objemu molekuly HL, které je způsobeno zvýšením iontové síly z důvodu minimalizace elektrostatické repulze mezi ionizovanými skupinami HL.
- 2) V důsledku vyšší iontové síly dochází ke „sbalení“ struktury HL, což vede k rychlejší difúzi.
- 3) Zvýšení iontové síly může vést ke kompresi difúzní dvojvrstvy.

- 4) Ionizace NaCl (obecně sodných iontů) může ve vodném prostředí vést k solvataci, přičemž množství solvatovaných iontů stoupá s koncentrací těchto iontů. Solvatované  $\text{Na}^+$  ionty pak sorbují na jíl v mnohem menší míře, pro HL tak zůstává na povrchu jílu více volných vazebných míst.
- 5) Při vysokých iontových silách dochází ke snížení rozpustnosti HL. Tento proces zlepšuje sorpci.

Další autoři se přiklánějí k některým z výše uvedených mechanismů, uvádějí jako příčinu vlivu iontové síly redukci elektrické dvojvrstvy, kdy se HL dostanou blíže povrchu jílu [42], ale také neutralizaci povrchového náboje [5].

Dalším faktorem, který značně ovlivňuje adsorpci HL na jílový povrch, zvláště při vyšších iontových silách a vyšších hodnotách pH, je přítomnost multivalentních (nejčastěji bivalentních) kationtů kovů. Tyto kationty zlepšují interakce mezi povrchy a HL tvorbou kationtových a vodních můstků. Jako nejdůležitější z tohoto hlediska se v přírodě jeví vápenaté kationty [43]. Vápenaté (bivalentní) kationty jsou schopné vytvářet můstky mezi jílem a aniontovými funkčními skupinami HK (převážně  $-\text{COOH}$ ) [44].

Byl zjištěn nárůst adsorpce jak HL tak i  $\text{Ca}^{2+}$  se stoupající koncentrací  $\text{Ca}^{2+}$  v sytícím roztoku. Majzik a Tombácz [43] uvádějí desetinásobné zvýšení sorpce HL, ale jen trojnásobné zvýšení sorpce  $\text{Ca}^{2+}$  při čtyřnásobném zvýšení počáteční koncentrace  $\text{Ca}^{2+}$  iontů.

Vysoké obsahy  $\text{Ca}^{2+}$  kationtů v sytícím roztoku mohou vést na formování druhé vrstvy HL na již pokrytém povrchu jílu. Při vysokých obsazích vápenatých kationtů byla sledována rovněž koagulace HL [43].

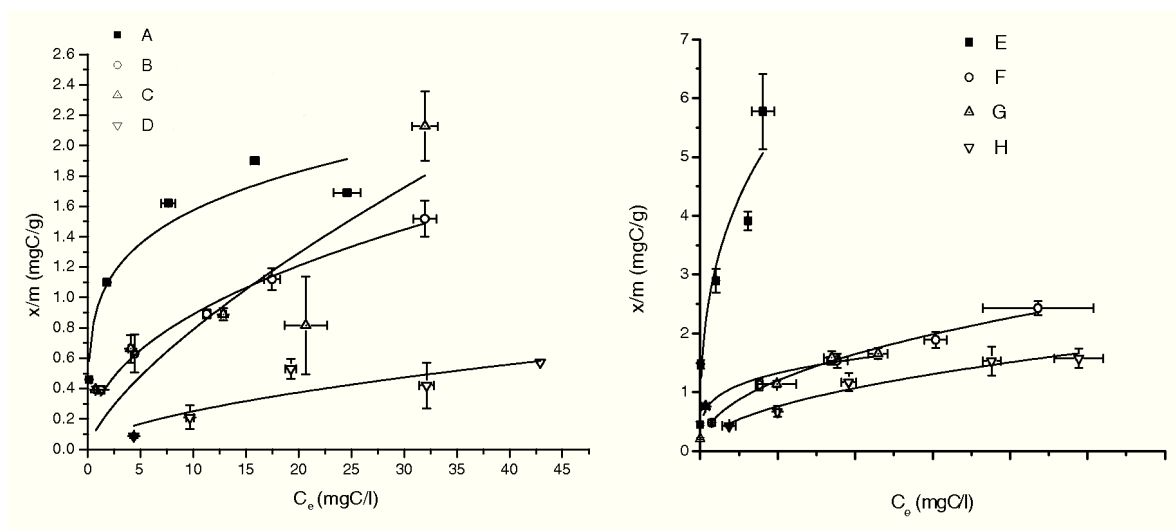
Autory v [43] bylo rovněž konstatováno, že sorpce HL nemusí probíhat rovnoměrně u všech frakcí (HK a FK), může docházet k frakcionalizaci HL (přednostní sorpce některých frakcí).

Vliv bivalentních kationtů na tvorbu kationtových můstků uvedený výše, rozšiřují Sutton a Sposito [34] ještě o možnost modifikace povrchu nebo struktury jílového materiálu těmito ionty.

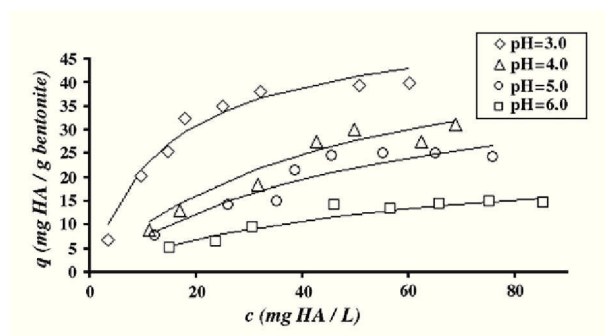
Z pohledu mechanismů uvedených na začátku kapitoly byly Fengem a kol. [3] stanoveny podíly jednotlivých mechanismů na adsorpci HL takto: ligandová výměna z 32 %, Van der Waalsovy interakce z 22 % a kationtové můstky ze 41 % (to platí v případě, že elektrolytem jsou vápenaté ionty).

Davis a kol. [45] při výzkumu kompozitů HK-jíl formovaných přes vápenaté můstky zjistili, že tyto kompozity mají schopnost dále selektivně vázat nebo odštěpovat ionty dalších kovů.

Feng a kol. [3] uvádějí adsorbovaná množství HL na jíl při dvou různých iontových silách ( $0,01 \text{ mol/dm}^3$ ,  $0,001 \text{ mol/dm}^3$ ) a v přítomnosti dvou kationtů v roztoku ( $\text{Na}^+$  a  $\text{Ca}^{2+}$ ). Platí, že adsorbované množství HL roste s klesající hodnotou pH a rostoucí iontovou silou základního elektrolytu (viz obr. 5). Maximální počáteční koncentraci použili Feng a kol. [3]  $100 \text{ mg C/g}$  jílu, přičemž nejvyšší adsorbované množství HL v případě přítomnosti  $\text{Na}^+$  iontů bylo při pH 4 a iontové síle  $0,01 \text{ mol/dm}^3$  cca  $2 \text{ mg C/g}$  jílu. V případě přítomnosti  $\text{Ca}^{2+}$  iontů, opět při pH 4 a iontové síle  $0,01 \text{ mol/dm}^3$ , bylo adsorbováno maximálně  $5,8 \text{ mg C/g}$  jílu. Salman a kol. [6] zkoumali sorpci HL při různých hodnotách pH v rozsahu 10 – 150 mg HL/dm<sup>3</sup> a uvádějí maximální adsorbované množství HL  $53 \text{ mg HL/g}$  jílu při hodnotě pH 3. Jimi získané izotermy uvádí obr. 6.



**Obr. 5:** Adsorpční izotermy HL na jíl dle Fenga a kol. [3]. A – Na<sup>+</sup> ionty, I = 0,01 mol/dm<sup>3</sup>, pH 4; B – Na<sup>+</sup> ionty, I = 0,01 mol/dm<sup>3</sup>, pH 7; C – Na<sup>+</sup> ionty, I = 0,001 mol/dm<sup>3</sup>, pH 4; D – Na<sup>+</sup> ionty, I = 0,001 mol/dm<sup>3</sup>, pH 7; E – Ca<sup>2+</sup> ionty, I = 0,01 mol/dm<sup>3</sup>, pH 4; F – Ca<sup>2+</sup> ionty, I = 0,01 mol/dm<sup>3</sup>, pH 7; G – Ca<sup>2+</sup> ionty, I = 0,001 mol/dm<sup>3</sup>, pH 4; H – Ca<sup>2+</sup> ionty, I = 0,001 mol/dm<sup>3</sup>, pH 7, x/m ve významu HL/jíl



**Obr. 6:** Adsorpční izotermy HL na jíl dle Salmana a kol. [6].

Nepříliš prozkoumaná je také otázka typu interakce jíl-HK (adsorpce nebo interkalace). Baham a Sposito [46] uvádějí, že nedochází k interkalaci organického materiálu do mezivrstev montmorillonitu, vnitřní povrchy se tedy neúčastní sorpce organického materiálu z roztoku. Naproti tomu Salman a kol. [6] se zmiňují o interakci s mezivrstvím jílu, tedy o interkalaci HK. Hlavním argumentem těchto autorů je zjištěný čas potřebný

pro ustálení rovnováhy, kdy této rovnováhy bylo dosaženo až po 24 hodinách. Takto dlouhý čas je přičítán velikosti molekul HK, které se snaží dostat do mezivrství jílu. Analýza připravených materiálů např. metodou práškový rentgenové difrakce není těmito autory uváděna. Salman a kol. [6] z tohoto času také vyvozují skutečnost, že HK nekomplexují s kationty na povrchu jílu. Argumentem pak je vyšší rychlost průběhu komplexačních procesů.

## 2.5 Olovo

Ke studiu interakce kovových iontů s bentonitem a HL bylo vybráno jako typický prvek olovo. Olovo představuje poslední prvek IV. A podskupiny a má již málo znaků této skupiny. Jedná se o typický kov. Stabilní sloučeniny dává olovo v oxidačním stupni +II. Mnohé z těchto sloučenin vykazují iontový charakter a lze je pokládat za soli. Dalším možným oxidačním stupněm je +IV. Tyto sloučeniny jsou nestabilní a chovají se jako velmi silná oxidační činidla [47]. Výjimku tvoří organokovové sloučeniny, ve kterých se téměř vždy olovo vyskytuje v oxidačním stupni +IV [48]. Vazby olovičitých iontů většinou vykazují kovalentní charakter [47].

V přírodě se olovo vyskytuje jako součást minerálů, např. galenit  $\text{PbS}$ , anglesit  $\text{PbSO}_4$ , cerussit  $\text{PbCO}_3$ , krokoit  $\text{PbCrO}_4$ , pyromorfit  $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ , mimetesit  $\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$ .

Kromě základních anorganických sloučenin, které představují především oxid olovnatý, hydroxid olovnatý (nebo spíše hydratovaný oxid  $\text{PbO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ), oxid olovnato-olovičitý, oxid olovičitý, chlorid olovnatý, uhličitan olovnatý nebo chroman olovnatý [47], má olovo schopnost tvořit polyatomové klastrové anionty s velmi nízkým formálním oxidačním stupněm ( $\text{Pb}_5^{2-}$ ,  $\text{Pb}_9^{4-}$ ) [48].

Muck [48] také uvádí existenci klastrového kationu  $[\text{Pb}_6\text{O}(\text{OH})_6]^{4+}$ , vzniklého při alkalizování roztoků olovnatých solí a jejich současnou hydrolýzou. Obecně platí, že hydroxid olovnatý  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  vykazuje amfoterní charakter, s kyselinami dává olovnaté soli s hydroxidy hydroxoolovnatany např.  $[\text{Pb}(\text{OH})_6]^{4-}$  nebo  $[\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-}$  [47, 49].

Dále byl také sledován výskyt čtých komplexních halogenidů olova, např. hexachloroolovnatany  $[\text{PbCl}_6]^{4-}$  nebo trijodoolovnatany  $[\text{PbI}_3]^-$ . Tyto komplexní částice vznikají v nadbytku chloridových iontů [48, 49]. Kulveitová [49] uvádí, že ve vodném

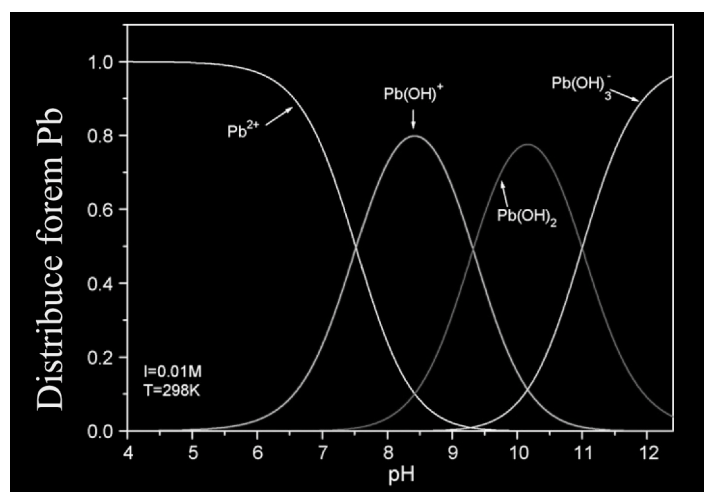
prostředí HCl se může dále vyskytovat celá řada dalších iontů v různém stupni hydratace, a zmiňuje také zásadité komplexní chloridy  $\text{Pb}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  a  $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$ .

Významnou skupinu sloučenin olova tvoří organokovové sloučeniny. Bylo dokázáno, že olovo má k organickým sloučeninám velkou afinitu [5, 9, 49].

Kulveitová [49] zkoumala speciaci olovnatých iontů v prostředí chloridů a také při vyšších hodnotách pH. Zjistila, že při nižších koncentracích chloridů ( $0,1 \text{ mol/dm}^3$ ) v roztoku převažuje nejjednodušší chloridový komplex  $[\text{PbCl}]^+$  ( $\sim 65 \%$ ) a v roztoku se vyskytuje jen kolem 29 % volných kationtů  $\text{Pb}^{2+}$ . Dalším zvýšením koncentrace chloridů byl prokázán úbytek jak volných olovnatých iontů (na  $\sim 2 \%$ ), tak i  $[\text{PbCl}]^+$  (na 14 %). V roztoku při vyšších obsazích chloridových iontů převažují komplexy s vyšším počtem atomů chloru.

Při vyšších hodnotách pH tvoří olovo amfoterní hydroxid. Nerozpustný hydroxid byl prokázán v intervalu hodnot pH od 10,4 do 12,3. Při snížení koncentrace olovnatých iontů na  $0,001 \text{ mol/l}$  se sraženina nevyskytuje vůbec [49].

Speciací forem olova se zabývají i další studie, věnující se sorpcím olovnatých iontů na jílové materiály [7, 50]. Pro tyto sorpční experimenty je důležitá hlavně speciace v zásaditém prostředí. Výskyt hlavních forem sloučenin olovnatých iontů uvádí obr. 7 uvedený oběma autory [7, 50].



**Obr. 7:** Distribuce forem Pb v závislosti na pH [50].



Olovnaté soli jsou obecně špatně rozpustné, dobře se rozpouští jen dusičnan a octan olovnatý. V roztoku se vyskytují zčásti v hydrolyzované formě. Rozpustné olovnaté soli jsou velmi jedovaté. Z exhalátů se soli olova odstraňují srážkovými vodami. Následně dochází k hromadění v půdách, odkud mohou přecházet do vod. V živých organismech se olovo chová jako katalytický jed, inhibuje průběh enzymatických reakcí [47].

Těžké kovy a tedy i olovo představují velký problém. Do životního prostředí se dostávají nejen z přírodních, ale především antropogenních zdrojů, především různými průmyslovými procesy (galvanizace, v barvách na oceli, při oxidačním barvení, jako inhibitory koroze nebo při likvidaci olověných akumulátorů) [7, 51].

U olova bylo zjištěno, že při vyšších koncentracích může být pro člověka i akutně toxické. Je známo, že intoxikace olovem poškozuje ledviny, játra a reprodukční systém, dále základní buněčné pochody a funkce mozku. Symptomy otravy mohou být anémie, nespavost, bolesti hlavy, závratě, svalová slabost a halucinace [52].

Toxicita těžkých kovů v životním prostředí je většinou spjata s volnými ionty těchto kovů [19]. Jejich velmi důležitou vlastností je, že jsou špatně odbouratelné a proto stabilní [8].

Uvádí se, že nejdůležitějším chemickým procesem ovlivňujícím chování těžkých kovů v půdách je adsorpce z kapalné fáze do pevné [53]. Z tohoto pohledu jsou jíly akceptovány jako nejdůležitější anorganické komponenty v půdách z pohledu adsorpce, přičemž je uváděno množství mechanismů adsorpce těžkých kovů [2, 7].

Další součástí půd, které jsou zkoumány z pohledu imobilizace těžkých kovů v přírodě jsou HL, které mají k těmto kovům velkou afinitu. Obecně je uváděno, že komplexací těžkých kovů s HL se snižuje jejich toxicita v rámci životního prostředí [19]. Vzhledem k tomu, že se HL v půdním prostředí vyskytují adsorbované na anorganický materiál, tj. především jíly, je důležitá především synergie těchto majoritních půdních složek [5, 51].

## 2.6 Interakce olova s jíly a HL

Jak již bylo uvedeno v předchozí stati, v životním prostředí je velmi důležitým pochodem pro snižování přístupnosti a mobility a tím i toxicity těžkých kovů interakce s jíly a také s půdním organickým materiálem, jehož hlavní součástí jsou HL [19, 25, 43, 50].

Mnoho autorů, Breen a kol. [2], Xu a kol. [7] Donat a kol. [8] nebo Inglezakis a kol. [52] se zabývá adsorpcí olovnatých iontů na bentonity, přičemž je zmiňováno více mechanismů vazby  $\text{Pb}^{2+}$  na jíl. Především se uvádí kationtová výměna a procesy probíhající na povrchu jílu. Jsou to: komplexace, koprecipitace, vznik koloidních částic, nebo difúze do mikropórů částic jílu, přičemž za nejdůležitější z pohledu sorpce  $\text{Pb}^{2+}$  je uváděna tvorba povrchových komplexů. Donat a kol. [8] hovoří primárně o kationtové výměně v mezivrstvi a formování komplexů přes  $\text{Si-O}^-$  a  $\text{Al-O}^-$  na hranách jílových částic.

Většina studií zkoumá sorpci  $\text{Pb}^{2+}$  pouze do pH 5,5, neboť jak uvádí Donat a kol. [8], nad pH 5,5 se projevuje precipitace Pb jako  $\text{Pb(OH)}_2$  (viz odst. 2.5). V rozmezí hodnot pH od 1 do 5 byl zjištěn nárůst adsorpce  $\text{Pb}^{2+}$  s rostoucí hodnotou pH. Nárůst adsorbovaného množství  $\text{Pb}^{2+}$  s rostoucím pH je většinou vykládán redukcí záporného povrchového náboje jílu při nižších hodnotách pH, tedy kompeticí  $\text{H}^+$  iontů s olovnatými o vazebná místa na povrchu bentonitu [8, 52]. Coles a Yong [59] zkoumali adsorpci  $\text{Pb}^{2+}$  na HL a zjistili stejnou závislost jako předchozí autoři pro jíly. Toto chování vysvětlují větším negativním nábojem HL při vyšších hodnotách pH (nárůst CEC), větším rozptýlením (nebo rozpustností) HL nebo snížením množství  $\text{H}^+$  iontů, a tím menší kompeticí s olovnatými ionty. Ani jedním z autorů však nebyla zkoumána sorpce nad hodnotou pH 5. Donat a kol. [8] provedli měření při  $\text{pH} < 5$ , Inglezakis a kol. [52] prováděli své experimenty při pH 4, přičemž argumentují zamezením precipitace  $\text{Pb}^{2+}$  iontů.

Značný vliv na sorpci olovnatých iontů a také na koadsorpci  $\text{Pb}^{2+}$  a HL na jíly vykazuje také iontová síla. S rostoucí koncentrací hlavních kationtů Na, K, Ca a Mg klesá sorpce olova (opět pravděpodobně dochází ke kompetici těchto iontů s  $\text{Pb}^{2+}$ ). To podporuje hypotézu iontové výměny jako nejdůležitějšího mechanismu adsorpce  $\text{Pb}^{2+}$  iontů [7, 8, 40, 50].

Ghabbour a kol. [55] uvádí, že většina kovů vázaných v půdách a sedimentech souvisí s hydratovanými HL, příp. kompozity HL-jíly. Salman a kol. [6] uvádějí velkou afinitu HL ke kationtům kovů, zvláště při  $\text{pH} > 4$ . Při těchto hodnotách  $\text{pH}$  jsou však HL v rozpuštěné formě a tedy těžké kovy původně navázané na HL přecházejí v roztoku a mohou být již přístupné např. pro příjem rostlinami. HL s navázanými  $\text{Pb}^{2+}$  ionty však mohou interagovat s jílem, čímž se odstraní z roztoku a sníží se tak přístupnost  $\text{Pb}^{2+}$  iontů pro příjem živými organismy [5].

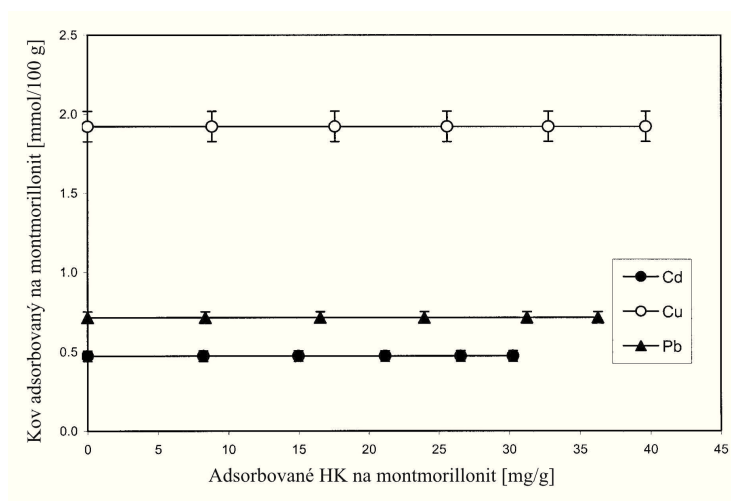
Kurková a kol. [54] uvádějí, že s kationty kovů reagují primárně  $-\text{COOH}$  a  $-\text{OH}$  skupiny HK. Tito autoři se zabývali také stanovením vazebné kapacity  $\text{Pb}^{2+}$  iontů na různé druhy HK izolovaných ze vzorků uhlí, jak přírodně, tak i laboratorně alterovaných. Uvádějí hodnoty od 0,3 do 0,82 mmol  $\text{Pb}^{2+}/\text{g}$  HK, přičemž vyšší vazebné kapacity vykazovaly vzorky HK s vyšším obsahem kyselých skupin. Kurková a kol. [54] rovněž zjistili, že už vyseparované HK v kyselém prostředí obsahují nepatrné množství  $\text{Pb}^{2+}$  iontů (do 8,6 ppm).

Kerndorff a Schnizer [9] se zabývali sorpcí různých kationtů na jíl v přítomnosti HL v závislosti na  $\text{pH}$ , koncentraci kovu a koncentraci HL. Uvádějí pořadí kationtů následujícím způsobem:  $\text{Hg} > \text{Fe} > \text{Pb} > \text{Cu} = \text{Al} > \text{Ni} > \text{Cr} = \text{Zn} = \text{Cd} = \text{Co} = \text{Mn}$  (při  $\text{pH}$  2,4).  $\text{Hg}^{2+}$  je HK nejlépe adsorbovatelný kation, Mn je nejobtížněji sorbovatelný. Dále bylo také zjištěno, že  $\text{Ca}^{2+}$  inhibuje adsorpci daných kovů více než  $\text{Mg}^{2+}$  [57].

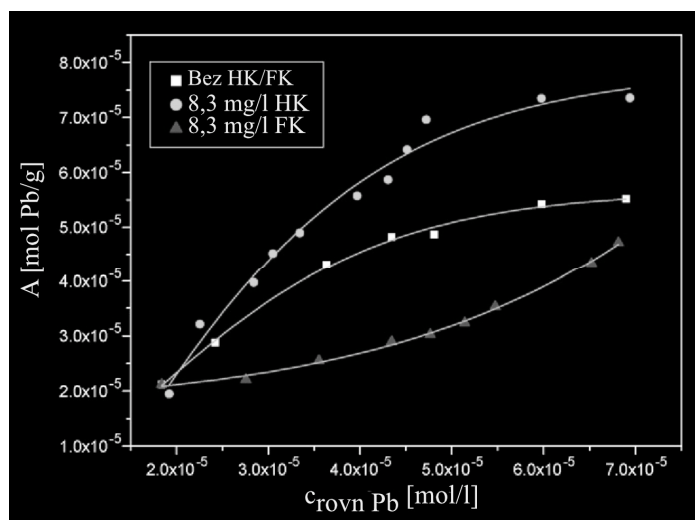
Naproti tomu Čížková a kol. [58] uvádí, že ze 13 kationtů, které byly předmětem jejich výzkumu (např. Cd, Cu, Zn, Pb, Ni, Cr ad.), dochází k nejsilnější vazbě na HL ze strany  $\text{Pb}^{2+}$ .

Liu a Gonzales [5] zkoumali dvě možnosti interakce jíl-HL-Pb. V prvním postupu nejprve provedli adsorpci HL na jíl, pak následovala adsorpci  $\text{Pb}^{2+}$  na tento kompozitní materiál. Desorpce HL při této následné sorpci  $\text{Pb}^{2+}$  nebyla pozorována. Desorpci prováděli roztokem  $\text{NaNO}_3$  o koncentraci 0,1 mol/dm<sup>3</sup>, při  $\text{pH}$  4). Jako druhý postup byla zkoušena koadsorpci (najednou byly smíseny jíl, HL a  $\text{Pb}^{2+}$ ). Pro sorpci olovnatých iontů nebyl shledán rozdíl mezi těmito postupy. Bylo zjištěno, že bivalentní ionty, tedy i  $\text{Pb}^{2+}$ , tvoří nejspíše můstky mezi jílem a HL.

Liu a Gonzales [5] uvádějí, že přítomnost HL nezvyšuje adsorpci  $\text{Pb}^{2+}$ , oproti čistému jílu, přičemž použili ke svým experimentům montmorillonit Wyoming (Crook County, USA). Jejich poznatky jsou shrnuty na obr. 8. Naproti tomu např. Wang a kol. [50] uvádějí, že HL zvyšují adsorbované množství olovnatých iontů, jak ukazuje obr. 9. Tito autoři použili ke svým experimentům přírodní bentonit pocházející z Číny (hodnota kationtové výměnné kapacity 0,65 meq/g).



**Obr. 8:** Zachycená množství  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cd}^{2+}$  iontů v závislosti na množství HK adsorbovaných na jílu dle Liu a Gonzalese [5].



**Obr. 9:** Zachycená množství  $\text{Pb}^{2+}$  iontů v přítomnosti a bez přítomnosti HL dle Wanga a kol. [50].

Hizal a Apak [41] vysvětlují ve své práci nárůst sorpce  $Pb^{2+}$  v přítomnosti HL následujícími způsoby:

- 1) Adsorpce probíhá na skupiny HL adsorbovaných na povrch jílu.
- 2) Dochází ke zvýšení záporného náboje minerálu důsledkem adsorpce HL.
- 3) Jsou formovány ternární povrchové komplexy.

V případě autorů [41] se jeví jako nejpravděpodobnější varianta 3.

Shi a kol. [56] zkoumali příjem olova z kontaminovaných půd rostlinami řepky. Porovnávali příjem  $Pb^{2+}$  těmito rostlinami z kontaminované půdy, dále pak z kontaminované půdy s přidavkem zeolitu a z kontaminované půdy s přidavkem zeolitu a HL. Bylo zjištěno, že přidavek HL do půdy významně snižuje příjem Pb rostlinami. Toto snížení bylo mnohem intenzivnější než v případě, kdy byl do půdy přidán pouze zeolit. Bylo tedy dokázáno, že HL snižují přístupnost olova rostlinám. Přídavek HL tedy může snížit přístupnost Pb v půdách převodem na nepřístupnou (komplexovanou) formu.

### 3 POUŽITÉ ANALYTICKÉ PŘÍSTROJE A METODY

Původní jíl, HL, roztoky HL ze sycení a desorpcí a také připravené materiály na bázi HL-Bentonit 75 byly podrobeny řadě analýz ke zjištění jejich vlastností, adsorbovaného množství HL na jílu a také zachyceného množství olovnatých iontů. Použité materiály (Bentonit 75, HL) jsou blíže charakterizovány v kap. 4.

#### 3.1 Použité analytické přístroje

Koncentrace HL v roztocích byla stanovována spektrofotometricky na dvoupaprskovém spektrometru **Shimadzu UV-1601 UV-VISIBLE** (Japonsko).

V literatuře jsou pro stanovení jejich koncentrace uváděny různé vlnové délky, nejčastěji 350 nm [42, 60, 61], 370 nm [41], 400 nm [5, 40] a 450 nm [43]. Další informací, kterou lze získat z absorbancí ve viditelné části spektra je stupeň humifikace molekul přítomných v roztoku [43, 63]. Tímto ukazatelem je poměr  $E_4/E_6$ , což je poměr absorbancí při 465 nm a 665 nm. Je-li tento poměr  $< 5$  v roztoku jsou převážně HK, pro FK je tento poměr v rozmezí 6,0 až 8,5. V intervalu 5 – 6 pak nelze rozhodnout, která frakce HL v roztoku dominuje. Poměr těchto absorbancí rovněž uvádí Praus a kol. [62], kteří se zabývali kapilární elektroforézou HK a sledovali změny poměru těchto absorbancí způsobených rozdílnou rychlostí migrace různě velkých molekul HK.

Koncentrace HL v roztocích byla v této práci stanovována metodou kalibračních křivek při vlnových délkách 400 nm a 465 nm, kdy výsledná koncentrace byla stanovena jako aritmetický průměr koncentrací stanovených při jednotlivých vlnových délkách.

Absorbance HL jsou ovlivňovány také hodnotou pH, při níž jsou vzorky proměřovány. Pro eliminaci tohoto vlivu byly všechny měřené roztoky upraveny na základě práce Liu a Gonzalese [5] aceto-acetátovým pufrům (NaAc-HAc pufr) s hodnotou pH 5. Úprava probíhala pipetací 2 ml pufru do 25 ml odměrné baňky a doplněním po rysku měřeným roztokem HL.

Vzhledem ke zkoumání interakcí HL s různými kationty byly připraveny celkem tři sady kalibračních křivek do koncentrace HL 120 mg/l.

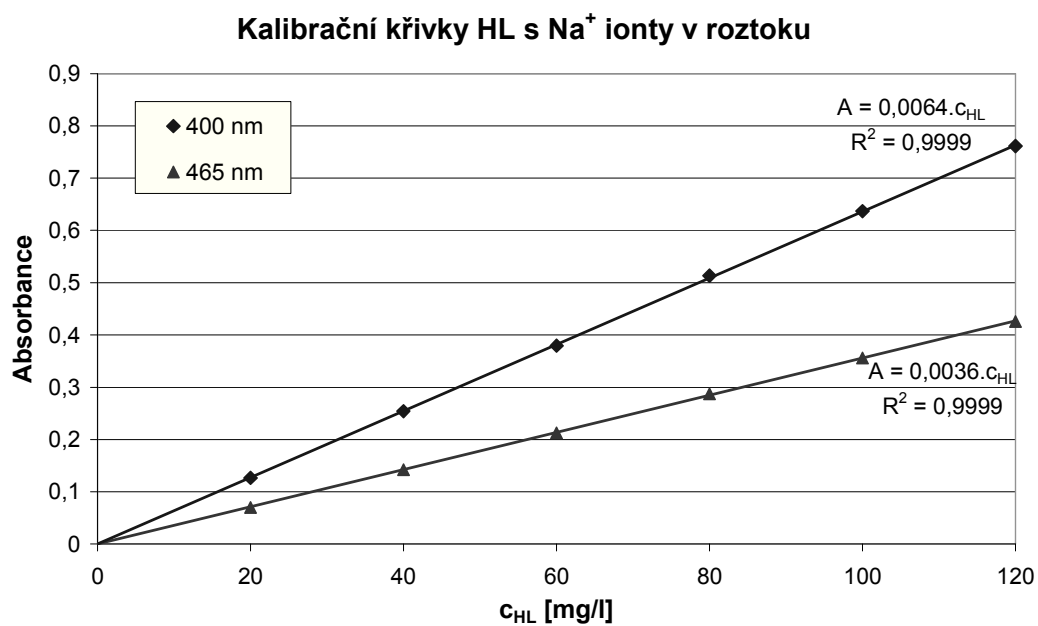
Kalibrační křivky pro HL s  $\text{Na}^+$  ionty v roztoku jsou uvedeny na obr. 10. Body kalibrační křivky byly měřeny proti slepému vzorku obsahujícímu NaCl s NaAc-HAc pufr. Rovnice křivky pro 400 nm je  $A = 0,0064 \cdot c_{\text{HL}}$ ; koeficient korelace 0,9999. Rovnice křivky pro 465 nm je  $A = 0,0036 \cdot c_{\text{HL}}$ ; koeficient korelace 0,9999.

Kalibrační křivky pro HL s  $\text{Ca}^{2+}$  ionty v roztoku jsou uvedeny na obr. 11. Body kalibrační křivky byly měřeny proti slepému vzorku obsahujícímu  $\text{CaCl}_2$  s NaAc-HAc pufr. Rovnice křivky pro 400 nm je  $A = 0,0073 \cdot c_{\text{HL}}$ ; koeficient korelace 0,9995. Rovnice křivky pro 465 nm je  $A = 0,0046 \cdot c_{\text{HL}}$ ; koeficient korelace 0,9996.

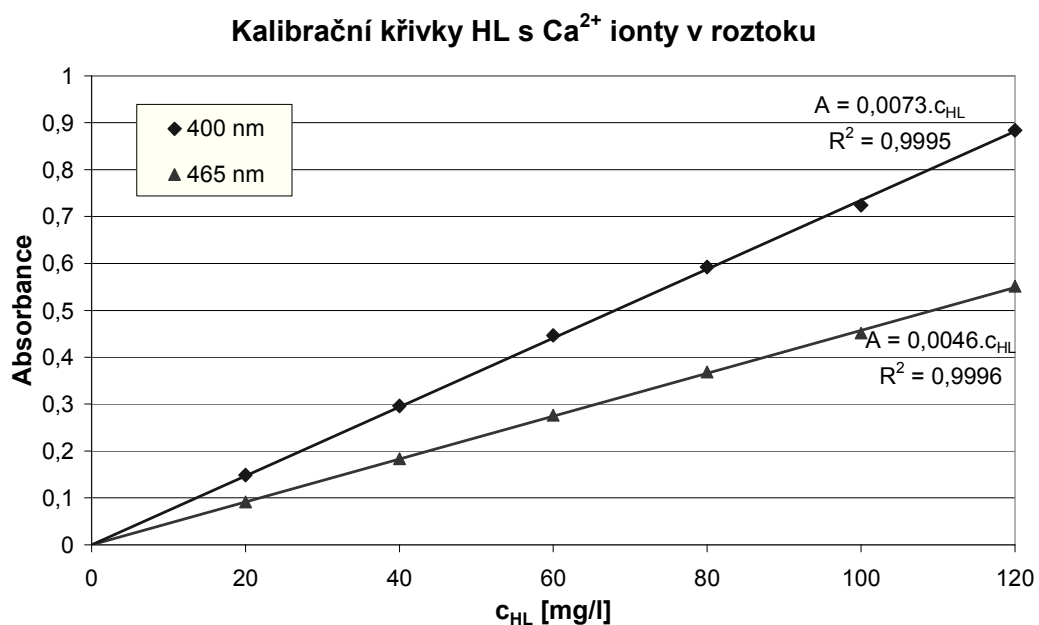
Pro stanovení HL v roztocích obsahujících olovnaté ionty byla připravena samostatná sada kalibračních křivek, které byly měřeny proti slepému vzorku obsahujícímu NaCl a NaAc-HAc pufr. Tyto kalibrační křivky jsou uvedeny na obr. 12. Rovnice křivky pro 400 nm je  $A = 0,0084 \cdot c_{\text{HL}}$ ; koeficient korelace 0,9995. Rovnice křivky pro 465 nm je  $A = 0,0054 \cdot c_{\text{HL}}$ ; koeficient korelace 0,9993.

Lze sledovat, že v řadě  $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Pb}^{2+}$  mírně narůstá směrnice kalibračních křivek při obou použitých vlnových délkách (400 nm a 465 nm). U kalibrační křivky s  $\text{Pb}^{2+}$  ionty dochází k mírnému poklesu hodnoty korelačního koeficientu, což je pravděpodobně způsobeno pomalou precipitací HL v přítomnosti  $\text{Pb}^{2+}$  iontů. Tento jev je popisován dále v diskusi. Roztoky s obsahem Pb-HL je tedy nutné měřit co nejrychleji.

Vzhledem k experimentům s různými iontovými silami základního elektrolytu ( $0,1 \text{ mol/dm}^3$ ,  $0,01 \text{ mol/dm}^3$ ) byly kalibrační křivky naměřeny pro obě iontové síly, pro všechny kationty. Bylo zjištěno, že se kalibrační křivky naměřené při různých iontových silách pro jednotlivé kationty od sebe neliší.

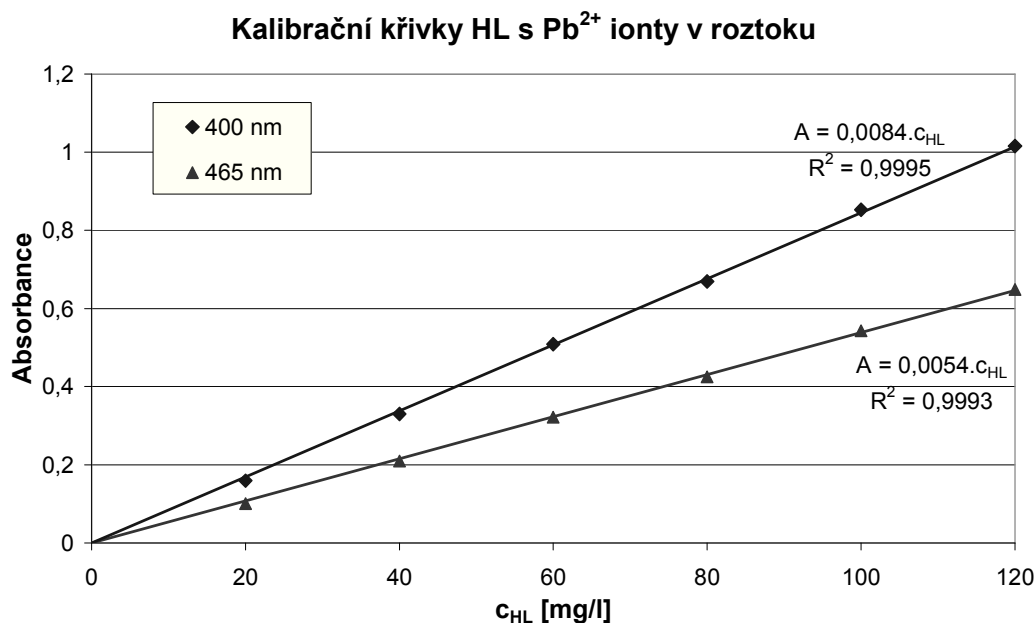


**Obr. 10:** Kalibrační křivky HL s Na<sup>+</sup> ionty pro vlnové délky 400 nm a 465 nm.



**Obr. 11:** Kalibrační křivky HL s Ca<sup>2+</sup> ionty pro vlnové délky 400 nm a 465 nm.





**Obr. 12:** Kalibrační křivky HL s  $Pb^{2+}$  ionty pro vlnové délky 400 nm a 465 nm.

Infračervená spektra jílu, HL a připravených materiálů na bázi HL-Bentonit 75 byla naměřena na FTIR spektrometru **NEXUS 470 (ThermoNicolet, USA)** technikou KBr tablet. Bylo navažováno cca 2 mg vzorku a cca 200 mg KBr vysušeného při 110 °C. Směs vzorku a KBr byla homogenizována na vibračním mlýnku po dobu 15 s, tableta byla připravena lisováním za vakua. Vzorky byly měřeny s těmito parametry měření: 64 skenů; rozlišení 4  $cm^{-1}$ ; apodizace Happ-Genzel.

K naměření difraktogramů byly použity dva typy rentgenových difraktometrů. Difraktometr **INEL CPS 120** (Velká Británie), vybavený zakřiveným pozičně citlivým detektorem CPSD120, širokoúhlý (120°) se zakřiveným anodovým břítem, plněný směsí ethanu a argonu (reflexní mód, Ge monochromatické  $CuK\alpha$  záření). Vzorky v rotačním držáku byly měřeny v okolní atmosféře (dobu měření 2000 s, napětí 35 kV, proud 20 mA). Ke kalibraci přístroje byl použit práškový křemík.

Druhým přístrojem byl difraktometr **Bruker D8 Advance** (USA). Zde bylo použito monochromatické  $CoK\alpha$  záření a rychloskenovací detektor Vantec. Rotující vzorek byl umístěn v držáku bez difrakce Si se synchronizovaným momentem 0,5 s/krok 0,01 °. Měření probíhala za laboratorní teploty. Ke kalibraci přístroje byl opět použit práškový křemík.

Chemické složení Bentonitu 75 a obsah  $\text{Pb}^{2+}$  ve vzorku HL, které jsou uvedeny v kap. 4 byly stanoveny metodou XRFS na spektrometru **Spectro X-LAB** (ČR), metodou lisované tablety.

K naměření TG/DSC křivek byl použit přístroj **Netzsch STA 449 C** (Německo). Vzorky byly měřeny v kelímcích z  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , bez standardu. Rychlost ohřevu byla nastavena na  $10\text{ }^\circ\text{C/min.}$ , Atmosférou byl vzduch proudící rychlostí  $100\text{ ml/min.}$  a navážka vzorku činila  $10\text{-}15\text{ mg.}$

Specifický povrch použitého Bentonitu 75 byl určen z měření na přístroji **SORPTOMATIC série 1990**, Thermo Quest (CE Instruments), Rodano (Miláno), Itálie metodou nízkoteplotní adsorpce  $\text{N}_2$  při jeho teplotě varu  $77,7\text{ K}$  z vakua do atmosférického tlaku. Navážka vzorku byla volena do  $1\text{ g.}$  Data byla vyhodnocena metodou BET izotermy [64].

Stanovení olovnatých iontů bylo prováděno buď chelatometricky na indikátor xylenolovou oranž nebo metodou atomové absorpční spektroskopie (AAS) na přístroji **Varian AA 280 FS** (USA). Metoda AAS byla využita i při stanovování kationtové výměnné kapacity (CEC) jílu B75.

Pro úpravy pH byly používány pH-metry, firmy WTW GmbH, Německo, Weilheim, typy **inoLab pH Level 2** a **inoLab pH 720**. Byly používány kombinované skleněné elektrody WTW SenTix 81. Kalibrace byla dvoubodová na WTW pufrů pH 7 a 4. Hodnoty pH (úpravy) byly měřeny za laboratorní teploty.

Dále byla používána laboratorní třepačka **Multi-Shaker PSU 20**, Biosan, 3 pohyby:  $240\text{ ot./min.}$  orbitální  $35\text{ s, }180^\circ$  reciprokální  $20\text{ s}$  a  $5\text{ s}$  vibrační  $5^\circ$  a pro odstřeďování vzorků byla využívána laboratorní odstředivka **Heinz Janetzki S60 KG**, Engelsdorf Leipzig, 1967, NDR,  $2000\text{ ot./min.}$ , proud  $4\text{ A,}$  doba odstředění  $70\text{-}80\text{ min.}$

Demineralizovaná voda byla připravovaná pomocí zařízení **Aqual<sup>®</sup> 25**, ČR, s reversní osmózou. Vodivost demineralizované vody byla  $0,32\text{ }\mu\text{S/cm}$  a pH  $5,93$ .

Prvková analýza HL byla stanovena na **Ústavu struktury a mechaniky hornin Akademie věd České republiky** v laboratoři Chemické analýzy na Oddělení geochemie mikroanalýzátorem **FLASH 1112**, Thermo Finnigan (Carlo Erba) na přímé stanovení uhlíku, vodíku, síry, dusíku a kyslíku. Vzorek HL na určení C, S, N a H byl spálen v atmosféře kyslíku. Poté následovala separace vzniklých plyných produktů na chromatografické koloně a jejich detekce tepelně-vodivostním detektorem. Stanovení kyslíku bylo založeno na pyrolýze vzorku s následnou separací vzniklých plyných produktů na chromatografické koloně a jejich detekcí rovněž pomocí tepelně-vodivostního detektoru.

### 3.2 Metoda stanovení hodnoty kationtové výměnné kapacity (CEC)

Hodnota CEC vzorku Bentonit 75 (B75) byla stanovena dle Madejové a kol. [65] tedy standardní metodou pomocí octanu amonného a následnou analýzou vyměněných alkálií. Bohužel, vzhledem k obsahu nečistot je takto stanovená hodnota velmi zkreslená, hodnota CEC vyšla 2,54 meq/g. Proto byla využita alternativní metoda, kdy jíl (B75) byl sycen kadmiovými ionty. Sycení proběhlo celkem 5x, vždy po odstředění jílu z předchozího sycení byl k supernatantu přidán znovu roztok  $\text{Cd}^{2+}$ . Po 5. sycení proběhla filtrace přes membránový filtr. Jíl byl na filtru promyt celkem 150 cm<sup>3</sup> demineralizované vody. Promytý jíl byl z filtru seškrabán na Petriho misku a vysušen při 40 °C. Následně bylo naváženo 0,1 g vzorku B75 s adsorbovanými  $\text{Cd}^{2+}$  ionty a byla přidána  $\text{HNO}_3$  o koncentraci 2 mol/dm<sup>3</sup>. Směs byla třepána 24 hodin a následně zfiltrována přes membránový filtr. Jíl na filtru byl propláchnut 50 cm<sup>3</sup> horké  $\text{HNO}_3$  o koncentraci 2 mol/dm<sup>3</sup>. Filtrát byl doplněn na 250 cm<sup>3</sup>. V tomto roztoku byl stanoven obsah  $\text{Cd}^{2+}$ .

### 3.3 Metoda stanovení fázového složení použitého bentonitu

Fázové složení použitého B75 bylo stanoveno metodou pro **kvantitativní výpočet minerálů ve vzorku (CQPA – Chemical Quantitative Phase Analysis)** [66] bylo určeno minerální složení použitého vzorku B75 v suchém vzorku. Metoda je určena k přepočtu chemické analýzy na kvantitativní obsah minerálů přítomných ve vzorku. K přepočtu jsou vyžadována data chemické analýzy, dále identifikace minerálů ve vzorku a krystalochemické vzorce těchto minerálů.

### 3.4 Kubické spline funkce – zpracování dat

Data získaná pomocí experimentů byla zpracována metodou kubických spline funkcí. Kubické spline funkce představují typ interpolačních funkcí, kdy je celkový interval experimentálních dat rozdělen na části jednotlivými experimentálními body, přičemž funkce je interpolována polynomem třetího stupně mezi každými dvěma experimentálními body. Dvěma body není kubická funkce určena jednoznačně, můžeme si tedy definovat další podmínky. V případě kubických spline funkcí se volí, aby spline funkce měly v experimentálních bodech spojitě první a druhé derivace, tedy aby na sebe jednotlivé funkce v experimentálních bodech hladce navazovaly [67].

### 3.5 Metody provedení jednotlivých experimentů

#### 3.5.1 Časová závislost sorpce HL na B75

Experiment na zjištění závislosti sorpce HL na B75 na čase byl prováděn vsázkovým způsobem. Byly připraveny suspenze obsahující 0,2 g vzorku B75, HL o koncentraci  $100 \text{ mg/dm}^3$  a NaCl nebo  $\text{CaCl}_2$  o koncentraci odpovídající iontové síle  $0,1 \text{ mol/dm}^3$ . Celkový objem suspenze byl  $100 \text{ cm}^3$ . Hodnota pH nebyla upravována na přesnou hodnotu z důvodu časové náročnosti úpravy pH těchto suspenzí, která by ovlivnila čas ustavování rovnováhy. Počáteční hodnota pH všech roztoků s HL a  $\text{Na}^+$  ionty byla 7,42, s HL a  $\text{Ca}^{2+}$  ionty 7,63. Směsi byly umístěny na laboratorní třepačku. Kontaktní časy byly zvoleny 1 hodina, 2 hodiny, 4 hodiny, 8 hodin, 17 hodin a 24 hodin. Pro každou hodnotu času byla připravena zvláštní PE láhev. Po dosažení daného času byly suspenze zfiltrvány pomocí zařízení pro podtlakovou filtraci a byly změřeny hodnoty pH. Tyto hodnoty byly následně porovnány s hodnotou pH sytícího roztoku před pipetováním ke vzorku B75, která činila 7,42 pro roztok HL s NaCl a 7,63 pro roztok HL s  $\text{CaCl}_2$ . Zbytkový obsah HL v roztocích a poměry  $E_4/E_6$  byly stanoveny pomocí UV-VIS spektroskopie.

#### 3.5.2 Vliv hodnoty pH na sorpci HL na B75

Experiment probíhal vsázkovou metodou. Byly připraveny suspenze obsahující 0,5 g vzorku B75, HL o koncentraci  $100 \text{ mg/cm}^3$  a NaCl nebo  $\text{CaCl}_2$  o koncentraci odpovídající iontové síle  $0,1 \text{ mol/dm}^3$ . Byly upraveny hodnoty pH těchto suspenzí

pomocí HCl nebo NaOH na 1, 3, 5, 7, 9 a 11. Bylo tak získáno 6 experimentálních bodů pro suspenze s NaCl a 6 experimentálních bodů pro suspenze s CaCl<sub>2</sub>. Celkový objem suspenze byl 200 cm<sup>3</sup>. Takto připravené suspenze byly 24 hodin třepány a následně odstředěny. K pevné fázi získané odstředěním byl znovu napipetován sytící roztok (HL a NaCl nebo CaCl<sub>2</sub>, 200 cm<sup>3</sup>), byla upravena hodnota pH a směsi byly znovu umístěny na třepačku. Takto proběhly celkem 3 sytící kroky. Pevná fáze po odstředění po 3. syčení byla podrobena desorpci pomocí roztoku NaCl nebo CaCl<sub>2</sub> (v závislosti na soli použité při syčení), s iontovou silou 0,1 mol/dm<sup>3</sup>. Celkový objem suspenzí byl 200 cm<sup>3</sup>, byla upravena hodnota pH na stejnou hodnotu, která byla udržována při syčení a suspenze byly 24 hodin třepány a následně odstředěny. Pevná fáze po odstředění po desorpci (materiály označené HL-B75, tj. HL adsorbované na B75) byly ještě promyty demineralizovanou vodou bez jakékoli úpravy hodnoty pH, čímž došlo k razantní změně iontové síly i hodnoty pH a všechny nedostatečně pevně navázané HL byly vymyty. U všech roztoků získaných odstředěním (fugáty) byla změřena hodnota pH po adsorpci a byl stanoven obsah zbytkových HL a hodnoty poměru E<sub>4</sub>/E<sub>6</sub> pomocí UV-VIS spektroskopie. Hodnoty získané pro diskrétní body (pH 1, 3, 5, 7, 9 a 11) byly následně interpolovány pomocí kubické spline funkce.

### 3.5.3 Závislost adsorpce HL na iontové síle

Experiment na zjištění vlivu iontové síly na adsorpci HL na B75 (HL-B75) byl prováděn stejným způsobem, jako experiment pro zjištění vlivu hodnoty pH, tedy 3 sytící kroky, desorpční krok roztoky NaCl resp. CaCl<sub>2</sub> a následně ještě promytí materiálů HL-B75 demineralizovanou vodou bez úpravy pH, pro oba kationty v roztoku (Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>). Byly použity hodnoty pH 3, 5, 7 a 9, přičemž iontová síla použitých základních lektrolytů byla 0,01 mol/dm<sup>3</sup>.

Při krajních hodnotách pH použitých v předchozím experimentu (pH 1 a pH 11) je do roztoků přidáno velké množství kyseliny, příp. NaOH, kdy tyto přísady silně ovlivňují iontovou sílu. Proto byly tyto body při zjišťování vlivu iontové síly vypuštěny. Data získaná v rámci tohoto experimentu byla srovnána s daty z předchozího experimentu (3.4.2), kdy byla použita iontová síla 0,1 mol/dm<sup>3</sup>, tedy 10 krát vyšší a byly učiněny závěry ohledně vlivu iontové síly na adsorpci HL na B75 a ovlivňování této závislosti hodnotou pH a valencí kationtu v sytícím roztoku.

### 3.5.4 Adsorpce $\text{Pb}^{2+}$ iontů na B75

V tomto experimentu byla připravena adsorpční izoterma  $\text{Pb}^{2+}$  na B75 (ozn. Pb-B75). Byly připraveny suspenze obsahující 0,1 g vzorku B75 a  $\text{Pb}^{2+}$  o koncentraci v rozmezí 0,046 - 6,932 mmol/dm<sup>3</sup>. Celkový objem suspenzí byl 100 cm<sup>3</sup>. U suspenzí byla upravena hodnota pH na 5 pomocí  $\text{HNO}_3$  a směsi byly 24 hodin třepány na laboratorní třepačce a poté odstředěny. U jednotlivých bodů byla stanovena koncentrace  $\text{Pb}^{2+}$  iontů. Získaná data byla proložena Langmuirovou a Freundlichovou izotermou, přičemž na základě koeficientu korelace a sumy reziduálních čtverců byla určena vhodnější izoterma.

K doplnění informací byly ještě připraveny suspenze obsahující 0,1 g vzorku B75 a  $\text{Pb}^{2+}$  o koncentraci v rozmezí 0,231 - 6,932 mmol/dm<sup>3</sup> s úpravou iontové síly na hodnotu 0,1 mol/dm<sup>3</sup> pomocí NaCl. Chlorid sodný byl použit kvůli návaznosti na předchozí experimenty. Chloridy také patří v přírodním prostředí k nejčastěji se vyskytujícím solím. Experiment opět probíhal s úpravou hodnoty pH na 5.

### 3.5.5 Adsorpce $\text{Pb}^{2+}$ iontů na HL

V rámci tohoto experimentu byla zkoumána sorpce  $\text{Pb}^{2+}$  iontů na HL (dále označeno Pb-HL). Byly připraveny směsi obsahující 50 mg HL a  $\text{Pb}^{2+}$  ionty o koncentraci v rozmezí 0,036 - 3,608 mmol/dm<sup>3</sup>. Celkový objem směsí byl 100 cm<sup>3</sup>. Iontová síla nebyla nijak upravována. U všech směsí byla upravena hodnota pH na 5 a následně byly umístěny na 24 hodin na třepačku. Poté byly odstředěny, čímž byly odstraněny HL, které zreagovaly s olovnatými ionty, příp. podlehly koagulaci. Obecně lze konstatovat, že při reakci  $\text{Pb}^{2+}$  iontů s HL dochází i ke koagulaci komplexu Pb-HL, protože HL se při kontaktu s vodným prostředím rozpouští. Odstředěním tedy byly odstraněny HL s navázanými  $\text{Pb}^{2+}$  ionty, zbylé olovnaté ionty zůstaly v roztoku, z něhož byly stanoveny. U bodů s nízkými koncentracemi zůstala část HL rozpuštěna, proto musely být tyto HL před analýzou obsahu olovnatých iontů metodou AAS odstraněny vysrážením pomocí  $\text{HNO}_3$  a odstředěním. Vysrážení bylo provedeno pouze kvůli odstranění HL, které byly následně zlikvidovány, není tedy potřeba uvažovat oxidaci HL použitou  $\text{HNO}_3$  s vysokou koncentrací (cca 33 hm. %). Komplementární analýza  $\text{Pb}^{2+}$  iontů v HL koagulovaných při sycení nebyla, vzhledem k malému množství vzorku (25 – 50 mg), provedena.

Pro doplnění informací byly, stejně jako v případě Pb-B75, připraveny suspenze obsahující 50 mg HL,  $\text{Pb}^{2+}$  o koncentraci v rozmezí 0,328 - 4,683 mmol/dm<sup>3</sup> a NaCl o koncentraci 0,1 mol/dm<sup>3</sup>. Celkový objem směsi byl 100 cm<sup>3</sup>.

(3 body, jeden pod hraniční koncentrací  $\text{Pb}^{2+}$  iontů a dva nad touto koncentrací. Hraniční koncentrace byla určena experimentem bez úpravy iontové síly, viz kap. 5.2.2). Hodnota pH byla opět zvolena 5. Ustavování rovnováhy trvalo 24 hodin a směsi byly následně odstředěny pro odstranění koagulovaných HL. Vzorky byly před analýzou  $\text{Pb}^{2+}$  iontů upraveny stejným způsobem, jako u experimentu bez úpravy iontové síly.

### 3.5.6 Sorpce $\text{Pb}^{2+}$ iontů na B75 v přítomnosti HL

Byly připraveny suspenze obsahující 0,1 g vzorku B75, HL o koncentraci 100 mg/dm<sup>3</sup>,  $\text{Pb}^{2+}$  ionty o koncentraci v rozmezí 0,474 - 4,736 mmol/dm<sup>3</sup> a NaCl o koncentraci odpovídající iontové síle 0,1 mol/dm<sup>3</sup>. Celkový objem suspenzí byl 100 cm<sup>3</sup>. U všech suspenzí byla upravena hodnota pH na 5 pomocí  $\text{HNO}_3$  a byly umístěny na 24 hodin na třepačku a následně odstředěny. Z roztoků po sycení byl stanoven zbytkový obsah HL a také zbytková koncentrace olovnatých iontů.

### 3.5.7 Vliv hodnoty pH na sorpci $\text{Pb}^{2+}$ na B75 v přítomnosti HL

V rámci tohoto experimentu byla zkoumána závislost zachytu  $\text{Pb}^{2+}$  iontů v komplexu Pb-HL/B75 (materiál obsahující HL, B75 a  $\text{Pb}^{2+}$  ionty) na hodnotě pH, která byla v rozmezí 1 – 9, při iontové síle 0,1 mol/dm<sup>3</sup>. Byly připraveny suspenze obsahující 0,5 g vzorku B75, HL o koncentraci 100 mg/dm<sup>3</sup>,  $\text{Pb}^{2+}$  o koncentraci 500 mg/dm<sup>3</sup> a NaCl o koncentraci 0,1 mol/dm<sup>3</sup>. Celkový objem suspenzí byl 200 cm<sup>3</sup>. Hodnoty pH suspenzí byly upraveny na 1, 3, 5, 7 a 9 pomocí  $\text{HNO}_3$  nebo NaOH a následně byly suspenze umístěny na 24 hodin na laboratorní třepačku. Poté byly suspenze odstředěny a k pevné fázi po odstředění bylo znovu napipetováno 200 cm<sup>3</sup> sytícího roztoku, byla upravena hodnota pH a suspenze byly opět třepány. Tato sycení byla realizována tři. Následoval desorpční krok roztokem NaCl o koncentraci 0,1 mol/dm<sup>3</sup>. K pevné fázi po odstředění po třetím sycení bylo napipetováno 200 cm<sup>3</sup> tohoto desorpčního roztoku a byla u nich upravena hodnota pH na hodnotu udržovanou při sycení. Po ustavení rovnováhy byly směsi odstředěny a pevný podíl byl ještě promyt demineralizovanou vodou (200 cm<sup>3</sup>) bez úpravy hodnoty pH. Tím došlo k výrazné změně jak hodnoty pH, tak i iontové síly a byly

uvolněny všechny nedostatečně pevně vázané HL a  $\text{Pb}^{2+}$  ionty. V materiálu Pb-HL/B75 tak zůstaly navázány jen HL a olovnaté ionty, které byly imobilizovány a nelze je jednoduše z povrchu B75 odstranit.

### 3.5.8 Vliv iontové síly na sorpci $\text{Pb}^{2+}$ iontů na B75 v přítomnosti HL

Ke zjištění vlivu iontové síly na adsorpci  $\text{Pb}^{2+}$  iontů v komplexu Pb-HL/B75 byl realizován experiment shodný s předchozím na zjištění vlivu pH, s tím že byla zvolena iontová síla  $0,01 \text{ mol/dm}^3$  a byly použity hodnoty pH 3, 5 a 9. Hodnota pH 1 nemohla být pro zjištění vlivu iontové síly použita, protože při úpravě pH na tuto hodnotu by došlo přidáním kyseliny k velké změně iontové síly (průměrně o  $0,16 \text{ mol/dm}^3$ ). Z hodnot pH, při kterých již pravděpodobně dochází ke srážení  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  (pH 7 a 9), byla zvolena vyšší hodnota, která je i v případě experimentu na vliv hodnoty pH nejvyšší zkoumanou. K desorpci byl použit roztok NaCl o koncentraci  $0,01 \text{ mol/dm}^3$ . Po desorpčním kroku bylo opět provedeno promytí materiálů Pb-HL/B75 demineralizovanou vodou. Získaná data byla porovnána s daty z předchozího experimentu.



## 4 POUŽITÉ MATERIÁLY

### 4.1 Bentonit

K experimentům byl použit suchý (doba sušení 3 h při 110°C) komerčně dodávaný slévárenský jílový materiál s označením Bentonit 75 (B75). Jedná se o neaktivovaný přírodní bentonit s vysokým obsahem montmorillonitu. Jílový materiál byl dodán firmou Keramost a.s. [68].

Disertační práce se zabývá studiem přírodních pochodů. Z tohoto důvodu byl použit přírodní neaktivovaný bentonit a nikoliv některý z čistě připravených montmorillonitů. Dalším neméně důležitým aspektem je pak také nízká cena tohoto materiálu.

Elementární složení vyjádřené ve formě oxidů je uvedeno v tab. 2. Z elementárního složení je vidět, že se jedná o vápenatou formu MMT. Nejedná se o čistý jílový minerál, jako takový obsahuje kromě MMT také nečistoty, na což lze usuzovat z vysokého obsahu  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ale např. i  $\text{TiO}_2$ .

Metodou RTG práškové difrakce byla stanovena hodnota bazální difrakce ( $d_{001}$ ) a kvalitativně fázové složení B75. Difraktogram vzorku B75 vysušeného při 110°C je zobrazen na obr. 13.

Minerální složení vypočtené metodou CQPA [66] vztažené na suchý vzorek je uvedeno v tab. 4.

Dále bylo naměřeno IČ spektrum B75, které je uvedeno na obr. 14. Vibrace kolem  $3630\text{ cm}^{-1}$  odpovídají vibračním strukturních -OH skupin montmorillonitu. Dále je možno pozorovat pás na  $3420\text{ cm}^{-1}$ , který náleží spolu s pásem  $3230\text{ cm}^{-1}$  a  $1635\text{ cm}^{-1}$  vibračním  $\text{H}_2\text{O}$ . Drobné pásy na  $800$  a  $780\text{ cm}^{-1}$  a dále na  $1175\text{ cm}^{-1}$  náleží vibračním křemene. Vazby Si-O vykazují pásy na  $1120\text{ cm}^{-1}$  a  $1035\text{ cm}^{-1}$ . Na vlnočtu  $880\text{ cm}^{-1}$  se projevuje deformační vibrace Al-Mg-OH. Vazby Al-Al-OH se projevují pásem na  $915\text{ cm}^{-1}$ . Pásy při  $520$  a  $470\text{ cm}^{-1}$  náleží deformačním vibračním vazeb Al-O-Si a Si-O-Si. Pás při  $1430\text{ cm}^{-1}$  naznačuje přítomnost uhličitánů. Obecně lze konstatovat, že pásy montmorillonitu překrývají většinu pásů dalších minerálů.

TG a DSC záznamy bentonitu zobrazují obr. 15 a obr. 16. Úbytek hmotnosti do 110 °C odpovídá obsahu volné vody v B75. Následně se vzrůstající teplotou dochází k dalšímu úbytku hmotnosti doprovázenému slabým exotermním efektem, což pravděpodobně souvisí s uvolněním vázané vody a také rozkladem přítomných uhličitů. Od teploty 750 °C již nedochází k výraznější změně hmotnosti, v DSC záznamu je však vidět pokles hodnot do endotermní oblasti s dále narůstající teplotou, což souvisí s fázovými změnami přítomného montmorillonitu.

Hodnota CEC stanovená postupem s  $\text{Cd}^{2+}$  činí 0,56 meq/g, což je v souladu s hodnotami uváděnými pro bentonity v literatuře, např. Anirudhan a Ramachandran [61] uvádějí hodnotu 0,52 meq/g, Wang a další [50] uvádějí hodnotu 0,65 meq/g.

Tab. 3 uvádí souhrn vlastností Bentonitu 75.

**Tab. 2:** Elementární složení B75 vyjádřené ve formě oxidů.

B75	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO
	(hm. %)	(hm. %)	(hm. %)	(hm. %)	(hm. %)	(hm. %)	(hm. %)	(hm. %)	(hm. %)	(hm. %)
	44,2	10,4	6,57	4,26	5,3	2,9	< 0,2	0,9	2,6	0,1
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	CO <sub>2</sub>	Z. Ž.					
	(hm. %)	(hm. %)	(hm. %)	(hm. %)	(hm. %)					
	0,6	8,2	5,81	7,86	21,4					

H<sub>2</sub>O<sup>-</sup> - volná voda, H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> - vázaná voda, Z. Ž. – ztráta žíháním

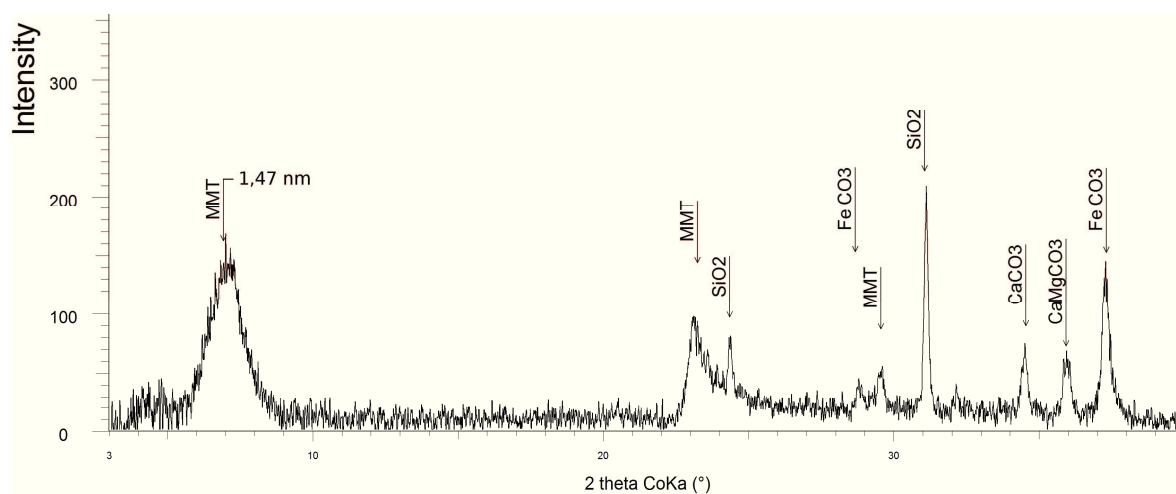
**Tab. 3:** Vlastnosti B75

Materiál	S (m <sup>2</sup> /g)	d <sub>001</sub> (nm)	CEC (meq/g)
B75	71,9	1,47	0,56

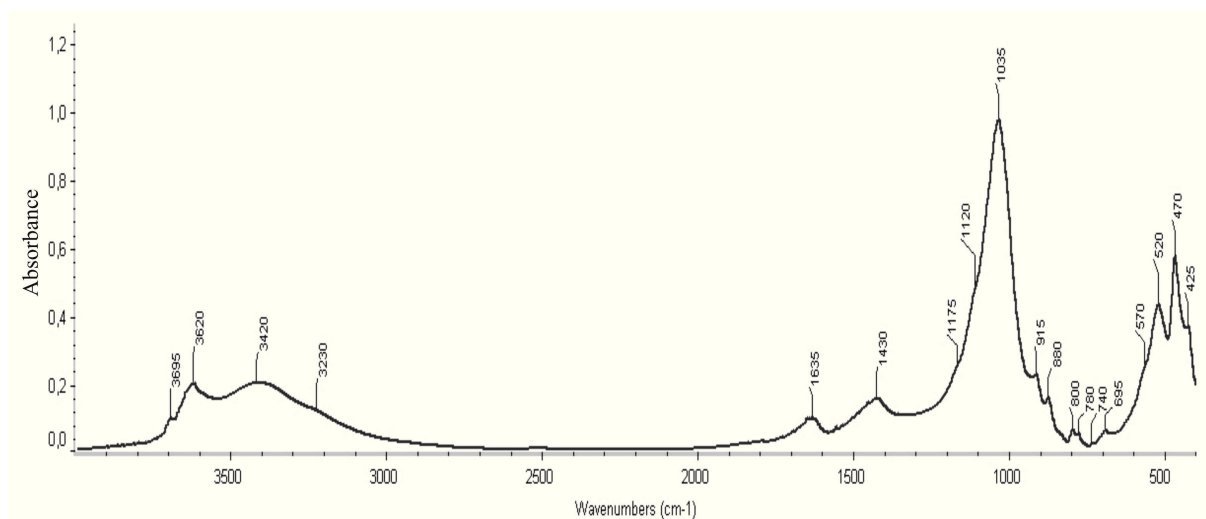
S – specifický povrch, d<sub>001</sub> – hodnota bazální difrakce, CEC – kationtová výměnná kapacita

**Tab. 4:** Fázové složení B75 (přepočteno na suchý vzorek)

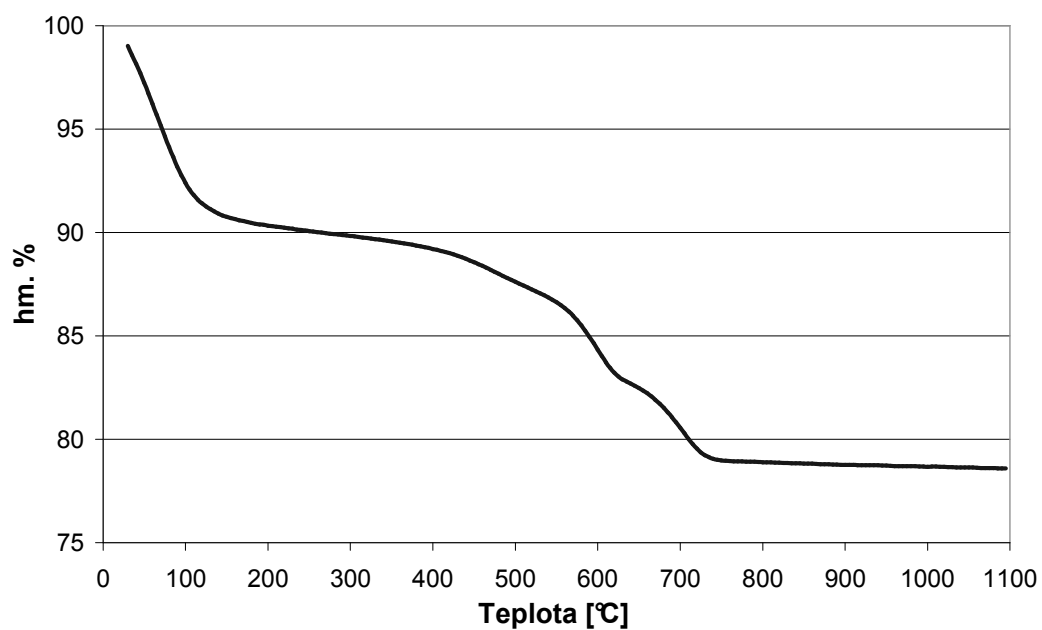
<b>B75</b>	<b>křemen</b> (hm. %)	<b>ananas/rutil</b> (hm. %)	<b>limonit</b> (hm. %)	<b>kalcit</b> (hm. %)
	11,51	2,84	8,71	2,07
	<b>dolomit</b> (hm. %)	<b>siderit</b> (hm. %)	<b>ortoklas- mikrolin</b> (hm. %)	<b>montmorillonit</b> (hm. %)
	9,24	7,78	3,62	52,87



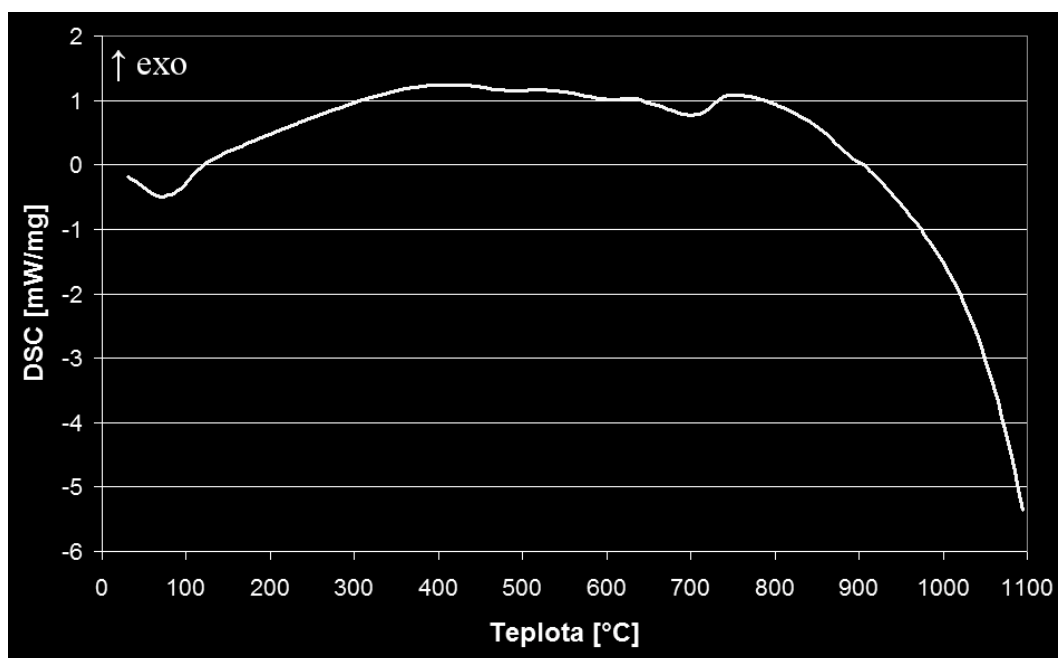
**Obr. 13:** Difraktogram zobrazující fázové složení a hodnotu bazální difrakce B75.



**Obr. 14:** IČ spektrum B75.



**Obr. 15:** TG záznam použitého B75.



**Obr. 16:** DSC záznam použitého B75.

## 4.2 Humínové látky

Sodná sůl HL byla dodána firmou Serva. Molekulová hmotnost HL byla 600-1000 g/mol. HL byly připraveny z oxyhumolitu, Bílina, Severočeské doly, a.s. [69]. K experimentům byla použita tato sodná sůl, bez jakýchkoliv dalších úprav. Byla provedena elementární analýza (vzorek soli HL byl před analýzou sušen při 110 °C).

Dále byl stanoven obsah kyselých skupin ve vzorku dle Yinga a kol. [70], stanovení celkového obsahu kyselých skupin pomocí  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  a stanovení  $-\text{COOH}$  skupin pomocí  $\text{Ca}(\text{COO})_2$ . Obsah fenolických skupin je pak dopočítán jako rozdíl celkového obsahu kyselých skupin a obsahu karboxylových skupin. Základní vlastnosti použitých HL uvádí tab. 5.

Prvkové složení použitých HL koresponduje s literaturou, kdy např. Wu a další [53] uvádějí elementární složení jimi použitých HL následovně: 49,59 % C, 3,33 % H a 0,57 % N a Ghabbour a další [55] uvádí složení jimi použitých HL takto: 50,46 % C, 5,56 % H, 2,1 % N a 0,3 % S. Rovněž obsah kyselých skupin stanovený pro použité HK koresponduje s údaji uvedenými v literatuře, kdy Ghabour a další [55] uvádějí celkový obsah kyselých skupin 12,4 mmol/g, z toho karboxylových skupin 3,0 mmol/g a fenolických skupin 9,4 mmol/g.

Obr. 17 zobrazuje IČ spektrum použitých HL Serva. Ve spektru je vidět široký pás valenčních vibrací vazeb -OH od 3700 do 3000  $\text{cm}^{-1}$  (pravděpodobně fenoly, příp. karboxylové kyseliny), dále pak pásy valenčních vibrací vazeb -CH<sub>2</sub>- a -CH<sub>3</sub> v alifatických uhlovodících (2920 a 2850  $\text{cm}^{-1}$ ). Dále se ve spektru vyskytuje pás typický pro soli karboxylových kyselin (1580  $\text{cm}^{-1}$ ; pravděpodobně se jedná o valenční vibrace vazby C=O) Pás 1385  $\text{cm}^{-1}$  ukazuje na deformační vibrace skupin -CH<sub>3</sub> v alifatických uhlovodících. Dále mohou být pozorovány pás valenční vibrace vazeb C-OH ve fenolech (cca 1200  $\text{cm}^{-1}$ ), pás valenční vibrace vazeb C-OH v sekundárních alkoholech (cca 1100  $\text{cm}^{-1}$ ) a pás valenční vibrace vazeb C-OH v primárních alkoholech (cca 1040  $\text{cm}^{-1}$ ). Pravděpodobně pásy mimorovinných deformačních vibrací vazeb C-H v aromatických látkách se projevují na vlnočtech 875  $\text{cm}^{-1}$  a 800  $\text{cm}^{-1}$  a široký pás deformačních vibrací vazeb -OH se projevuje pásy od cca 800 do 400  $\text{cm}^{-1}$ .

Obr. 18 ukazuje záznam TG křivky použitých HL a obr. 19 pak DSC křivku těchto HL. Je vidět, že při zahřívání dochází nejprve k uvolnění vlhkosti. Následně dochází k pozvolné ztrátě hmotnosti, kdy pravděpodobně bude docházet k dehydrataci, a tím ke snížení obsahu skupin vázajících kyslík (karboxyly, fenolický -OH). Tento fakt lze usuzovat také z nízkého tepelného efektu patrného z DSC křivky. Kolem teploty 815 °C dochází ke značnému úbytku hmotnosti a na DSC křivce se vyskytuje výrazný exotermické maximum. Při této teplotě pravděpodobně dochází k vyhoření strukturního uhlíku a zbytků funkčních skupin. Nad teplotou 850 °C již nedochází k větším změnám na TG křivce, ve vzorku zůstává již jen popel. Při dalším zvyšování teploty dochází podle DSC křivky k endotermnímu ději, který bude pravděpodobně souviset s fázovými změnami v popelu. Tab. 6 uvádí množství vlhkosti a popela ve vzorku HL stanovené z TG křivky.

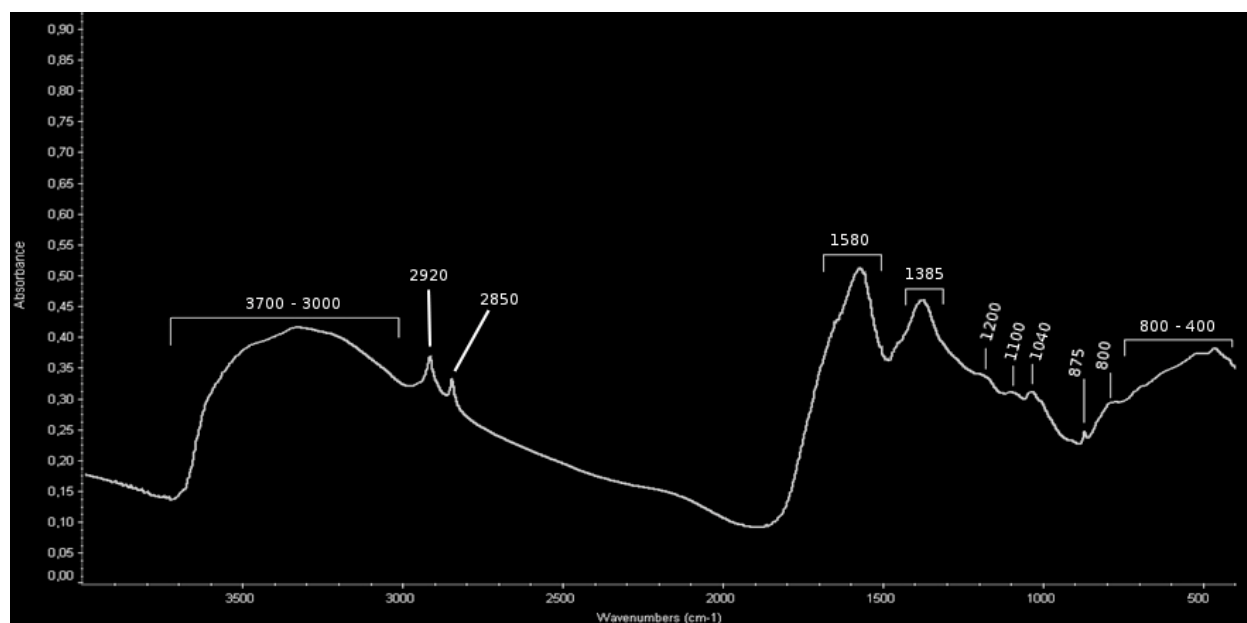
**Tab. 5:** Základní vlastnosti použité soli HL

Materiál	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)	Pb (ppm)	celkový obsah kyselých skupin ( $\text{mmol.g}^{-1}$ )	obsah -COOH skupin ( $\text{mmol.g}^{-1}$ )	obsah fenolických -OH skupin ( $\text{mmol.g}^{-1}$ )
HL Serva	46,36	3,32	0,74	2,78	24,93	2,4	11,28	4,01	7,27

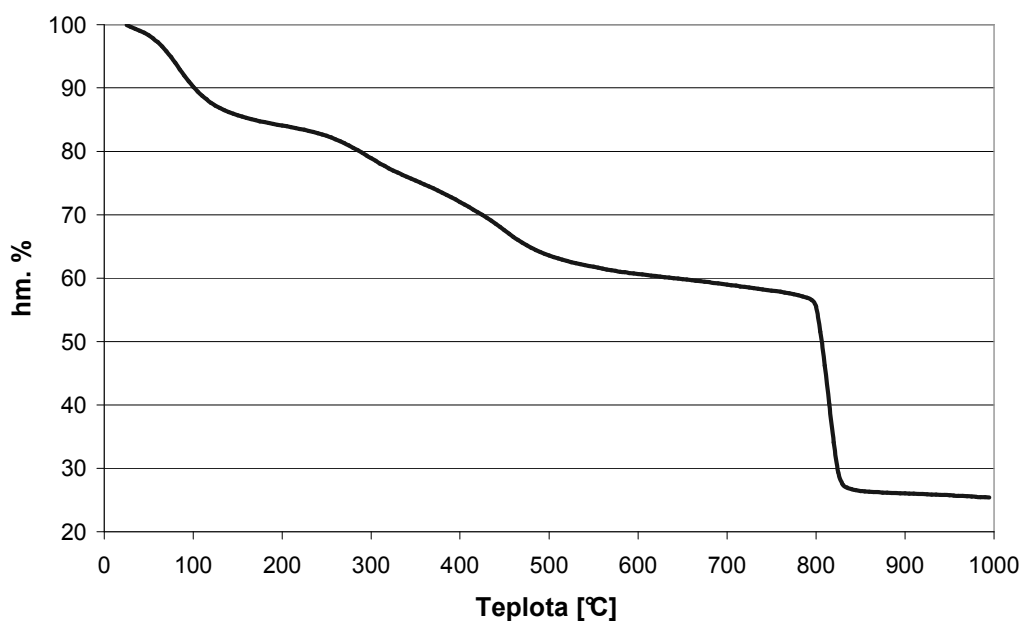
**Tab. 6:** Množství vlhkosti a popela v použitých HL

Materiál	Vlhkost $_{110\text{ }^{\circ}\text{C}}$ (hm. %)	Obsah popela $_{850\text{ }^{\circ}\text{C}}$ (hm. %)
HL Serva	11,2	26,5

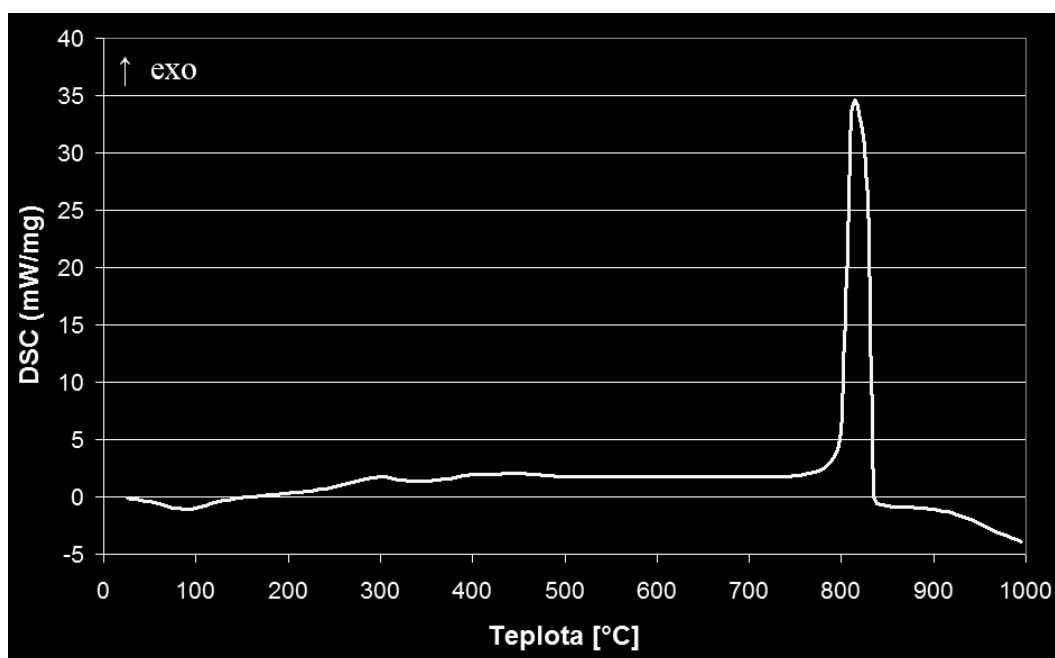
Obsah popela ve vzorku vysušeném při  $40^{\circ}\text{C}$



**Obr. 17:** IČ spektrum HL Serva.



**Obr. 18:** Záznam termogravimetrické analýzy HL Servy



**Obr. 19:** Záznam analýzy DSC HL Servy

### 4.3 Další použité chemikálie

K experimentům byly dále použity NaCl a CaCl<sub>2</sub> pro nastavení iontové síly, HCl, HNO<sub>3</sub> a NaOH pro úpravy pH a Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> jako zdroj olovnatých iontů, vše v čistotě p.a.



## 5 VÝSLEDKY A DISKUSE

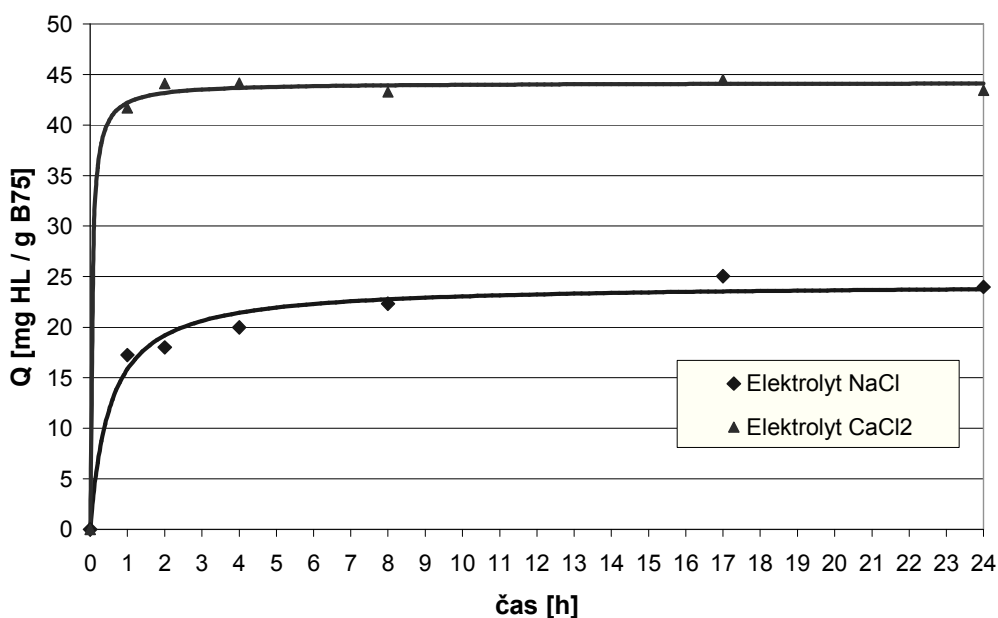
### 5.1 Interakce HL a B75

Byl studován vliv času, hodnoty pH roztoku a iontové síly na adsorpci HL na bentonit. Všechny tyto vlivy byly zkoumány také v závislosti na složení roztoku z pohledu úpravy iontové síly, byly použity  $\text{Na}^+$  a  $\text{Ca}^{2+}$  ionty jako základní elektrolyt. Z literatury je známo, že typ kationu, především jeho valence, má značný vliv na adsorpci HL na B75 [43], [44]. Počáteční koncentrace HL byla zvolena podle literatury tak, aby odpovídala přírodním podmínkám a dalším experimentům uvedeným v literatuře na 100 mg HL/dm<sup>3</sup>. Essington [1] uvádí průměrný obsah organického uhlíku v půdách kolem 2 hm. % (viz kapitola 2.3). Navážky vzorku B75 a pipetovaný objem roztoku HL byly voleny tak, aby maximální možné adsorbované množství HL bylo mezi 40 – 50 mg HL/g B75. Při obsahu uhlíku v použitých HL 46 hm. % to odpovídá 18 – 23 mg C/g B75, což je 1,8 – 2,3 hm. % uhlíku, a tedy odpovídá průměrnému obsahu uhlíku v půdách. Majzik a Tombácz [43] uvádějí tvorbu dalších vrstev HL na již pokrytém povrchu jílu. Proto byla sorpce zkoumána hlavně z tohoto hlediska. Všechny experimenty probíhaly za laboratorní teploty.

#### 5.1.1 Časová závislost sorpce HL na B75

Výsledné grafy časové závislosti jsou uvedeny na obr. 20, který uvádí průběh adsorbovaného množství HL v závislosti na čase v přítomnosti  $\text{Na}^+$  a  $\text{Ca}^{2+}$  iontů. Při použití NaCl jako základního elektrolytu je vidět, že k ustavení rovnováhy je v tomto případě potřeba asi 18 hodin. Během jedné hodiny došlo k adsorpci asi 17 mg HL/g B75, poté již docházelo v pozvolném nárůstu adsorbovaného množství. Maximálního adsorbovaného množství cca 25 mg/g B75 bylo dosaženo po 17 hodinách. V sytícím roztoku přidaném k 0,2 g B75 bylo 10 mg HL, tedy bylo možné adsorbovat maximálně 50 mg HL/g B75. Z toho vyplývá, že při použití monovalentních sodných iontů došlo k adsorpci pouze 50 % možného množství. Z poměrů  $E_4/E_6$  vyplývá, že sytící roztok po kontaktu s B75 obsahuje převážně HK (hodnota 4,5). Tato hodnota pak velmi pomalu narůstá s rostoucím časem až na konečnou hodnotu 7,1 po 24 hodinách. Dochází tedy k adsorpci primárně HK a v roztoku zůstávají převážně FK.

Při použití  $\text{CaCl}_2$ , tedy bivalentních kationtů jako základního elektrolytu, dochází již po 1 hodině k adsorpci 42 mg HL/g B75. Po další hodině dochází již jen k mírnému nárůstu adsorbovaného množství na 44 mg HL/g B75 a toto množství již zůstává téměř konstantní. Dochází tedy k zachycení 90 % všech možných HL. Toto zvýšení rychlosti oproti použití  $\text{Na}^+$  může souviset i s pozvolnou precipitací vápenaté soli HL ( $\text{Ca-HL}$ ), která umožní rychlejší kontakt s povrchem jílu a rychlejší tvorbu vazeb. Hodnota poměru  $E_4/E_6$  již po dvou hodinách dosahuje hodnoty 9,3 a přesahuje tedy i meze uvedené v literatuře [63], což je pravděpodobně způsobeno velmi nízkou absorbancí na vlnové délce 665 nm. Dochází tedy k velmi rychlé adsorpci HK i FK, v roztocích po syčení zůstává jen nepatrné množství FK.

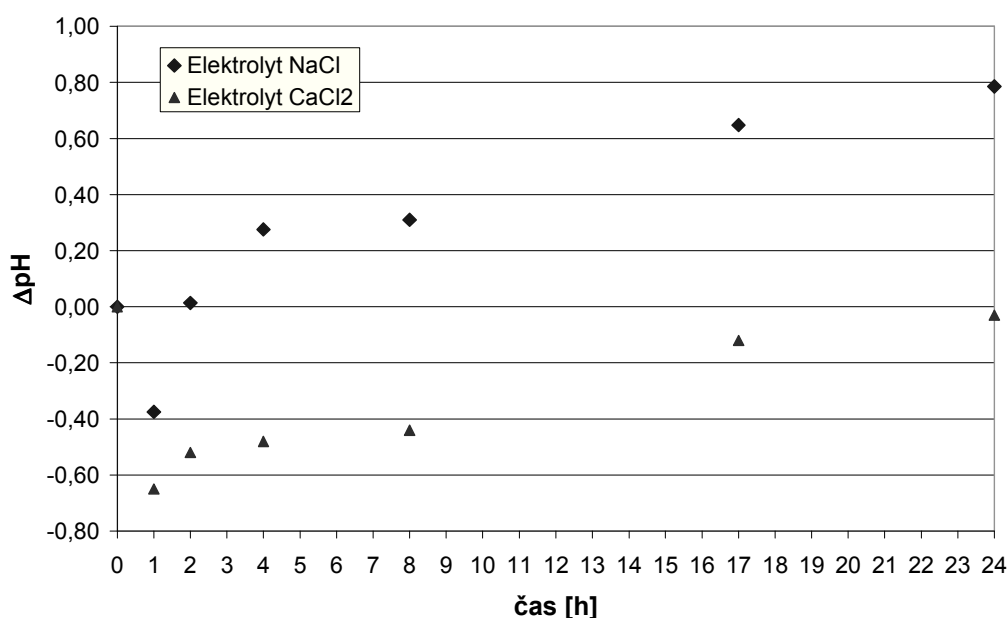


**Obr. 20:** Časová závislost adsorpce HL na B75 v přítomnosti  $\text{Na}^+$  a  $\text{Ca}^{2+}$  iontů v roztoku ( $V/m = 500 \text{ cm}^3/\text{g}$  B75, koncentrace HL v roztoku  $100 \text{ mg}/\text{dm}^3$ , iontová síla  $0,1 \text{ mol}/\text{dm}^3$ ).

Obr. 21 zobrazuje průběh změn pH při syčení jílu HL. Uvedené hodnoty změn jsou získány jako rozdíl hodnoty pH původního syťícího roztoku a hodnoty pH filtrátu po kontaktu s jílem. S použitím NaCl jako základního elektrolytu je vidět, že po 1 hodině dochází k poklesu hodnoty pH po tomto čase začne hodnota pH zpět narůstat, po 2 hodinách je prakticky na hodnotě původního syťícího roztoku a s narůstajícím časem

narůstá. Toto může být způsobeno uvolňováním kationtů z povrchu jílu během probíhající sorpce, kdy tyto kationty reagují s molekulami vody za vzniku hydroxidových aniontů, které způsobují nárůst hodnoty pH.

S  $\text{CaCl}_2$  jako základním elektrolytem, je vidět pokles hodnoty pH oproti hodnotě sytícího roztoku po 1 hodině. Poté se rozdíly zmenšují. Jak bylo řečeno výše, po dvou hodinách již nedochází ke změnám v adsorbovaném množství, avšak průběh hodnot pH vykazuje změny až do 17 hodin. Dochází tedy nejspíše k reorganizacím vazeb mezi B75 a již navázanými HL, příp. mezi HL v nižších a ve vyšších vrstvách. Při těchto změnách vazeb nejspíš dochází k uvolňování vápenatých iontů do roztoku a tyto pak způsobují nárůst hodnoty pH, opět uvolněním  $\text{OH}^-$  iontů při reakci s molekulami vody.



**Obr. 21:** Průběh změn hodnot pH v závislosti na čase proti původní hodnotě v čase 0 h při sorpci HL na B75 v přítomnosti  $\text{Na}^+$  a  $\text{Ca}^{2+}$  iontů v roztoku ( $V/m = 500 \text{ cm}^3/\text{g}$  B75, koncentrace HL v roztoku  $100 \text{ mg}/\text{dm}^3$ , iontová síla  $0,1 \text{ mol}/\text{dm}^3$ ).

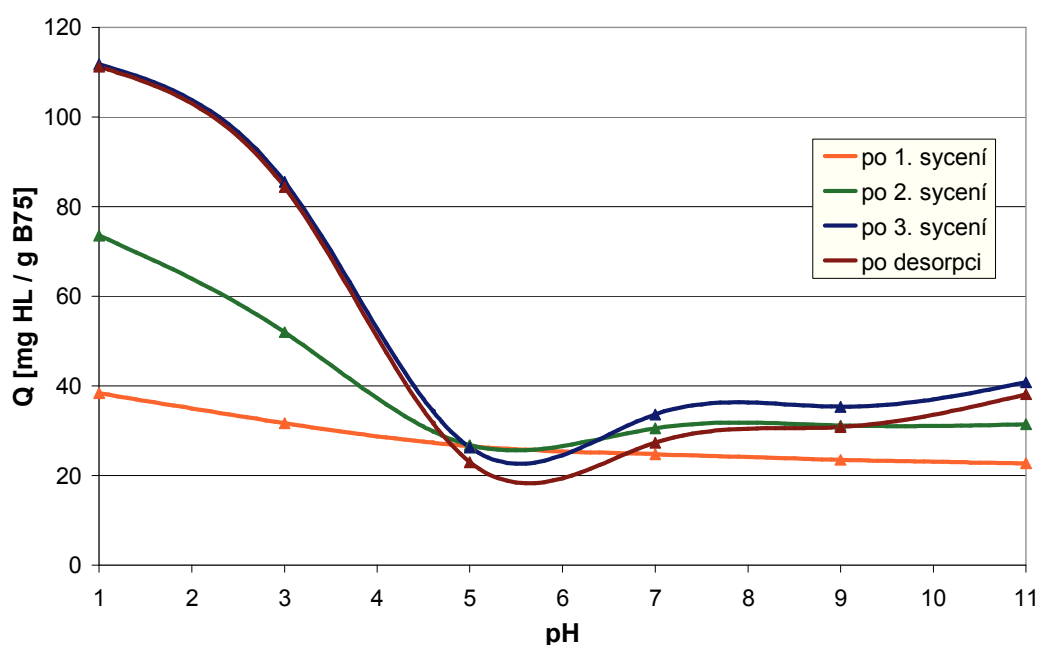
Je zajímavé, že v případě použití vápenatých iontů jsou hodnoty pH filtrátů po kontaktu s jílem vždy nižší, než byla původní hodnota sytícího roztoku, i když po 24 hodinách se již tato hodnota původní hodnotě přibližuje. Naproti tomu při použití sodných iontů je hodnota pH po kontaktu s jílem nižší než původní hodnota sytícího roztoku jen po

1 hodině, při časech delších, než 2 hodiny, je tato hodnota vždy vyšší než původní hodnota před sycením. To může být způsobeno rozdílným mechanismem adsorpce v přítomnosti monovalentních a bivalentních iontů. Při použití bivalentních vápenatých iontů se projevuje nejspíše tvorba kationtových můstků, kdy pokles množství vápníku v roztoku při sorpci vede ke snížení hodnoty pH. Následně při dalších změnách vazeb mezi již navázanými HL a B75 může docházet k uvolnění přebytečných molekul  $\text{Ca}^{2+}$ , a tím k nárůstu hodnoty pH. Při použití monovalentních sodných iontů dochází k sorpci pravděpodobně pomocí mechanismu ligandové výměny, kdy HL se váží na povrchové kationty B75 a přitom uvolňují vázané  $\text{Na}^+$  ionty do roztoku, což vede k nárůstu pH. Další možností vazby HL v přítomnosti  $\text{Na}^+$  pak mohou být ještě příp. slabé Van der Waalsovy interakce, případně vodní můstky (interakce přes hydratační obaly kationtů prostřednictvím vodíkových vazeb). Rozdíl ve změnách pH mezi těmito kationty je pravděpodobně v disociaci vznikajících sloučenin. Při reakci  $\text{Na}^+$  s  $\text{H}_2\text{O}$  vzniká NaOH, při reakci  $\text{Ca}^{2+}$  s  $\text{H}_2\text{O}$  vzniká  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . NaOH vykazuje ve vodném prostředí mnohem větší disociaci a rozpustnost než  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Z tohoto důvodu hodnoty pH při použití  $\text{Na}^+$  iontů stoupají nad počáteční hodnotu, kdežto při použití  $\text{Ca}^{2+}$  iontů zůstávají pod počáteční hodnotou pH. Rozdíl v mechanismu vazby může také způsobovat rozdíly v rychlosti dosažení rovnováhy adsorbovaného množství, kdy při použití bivalentních iontů je toto množství ustálené již po 2 hodinách, kdežto při použití monovalentních iontů až po 17 hodinách a hlavně pak celkové adsorbované množství je mnohem vyšší při použití  $\text{Ca}^{2+}$  (44 mg HL/g B75) než při použití  $\text{Na}^+$  (25 mg HL/g B75), což je v souladu s literaturou [35, 38, 39, 43].

### 5.1.2 Vliv hodnoty pH na sorpci HL na B75

Na obr. 22 jsou uvedeny grafy vyjadřující adsorbovaná množství HL na vzorek B75 po provedení jednotlivých sytících kroků a po desorpci roztokem NaCl. Je vidět, že data jsou zde v souladu s literaturou [35, 38, 39], platí tedy, že s rostoucí hodnotou pH klesá adsorbované množství HL. Při 1. sycení je tento pokles rovnoměrný. Při 2. a 3. sytícím kroku dochází k rychlému poklesu adsorbovaného množství v rozmezí pH 1 – 5, poté dochází k mírnému nárůstu adsorbovaného množství. Maximální možné absorbovatelné množství HL v jenom sytícím kroku je 40 mg HL/g B75. Je patrné, že při nízkých hodnotách pH dochází k zachycení téměř všech HL přítomných v sytícím roztoku. HL jsou kolem pH 1 protonizovány, a tím mnohem méně záporně nabity. Na obr. 4 je

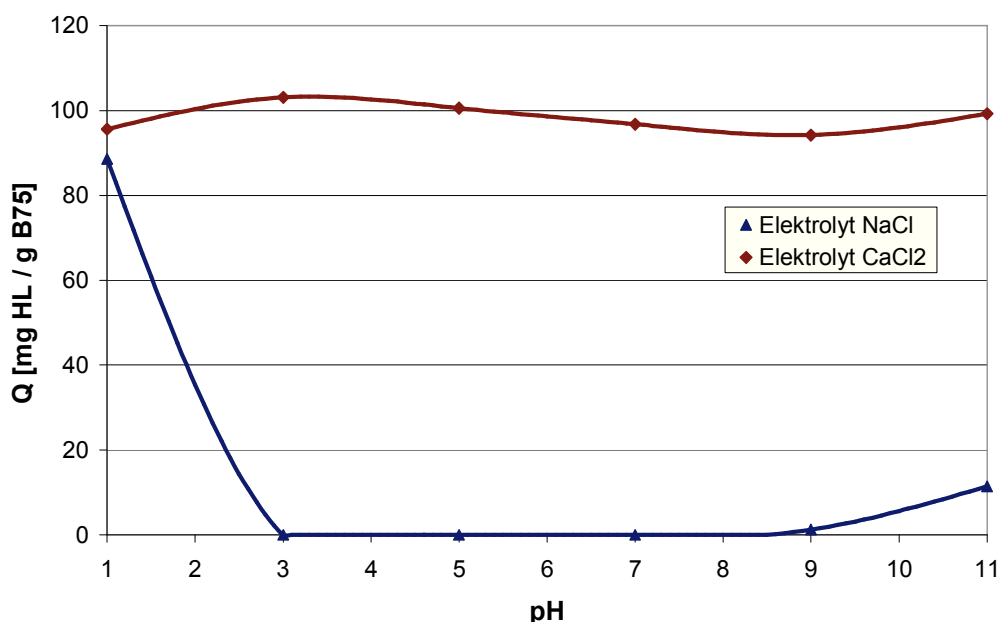
uvedeno rozložení náboje na protonizované molekule HK. Podle modelu jsou na této molekule kladně nabitě oblasti (zobrazeny červeně) i záporně nabitě oblasti (zobrazeny modře). Zeleně jsou zobrazeny neutrální oblasti. Zmíněné kladně nabitě části mohou zprostředkovat interakci s povrchem B75, příp. se záporně nabitými regiony na HL v nižších vrstvách na již pokrytém povrchu jílů. S rostoucí hodnotou pH pak dochází k nárůstu záporného charakteru HL, a tím i k nárůstu repulze s povrchem B75. V malé míře se může vyskytovat adsorpce pomocí ligandové výměny nebo Van der Waalových sil. V desorpčním kroku nedochází k uvolnění HL při nízkých hodnotách pH, avšak od pH 3 se desorpce začíná projevovat. Tím, že je zde udržována hodnota pH i iontová síla, není desorbované množství HL nijak velké (do 7 mg HL/g B75).



**Obr. 22:** Adsorbované množství HL na B75 v závislosti na hodnotě pH při použití NaCl jako základního elektrolytu. Koncentrace HL v sytících roztocích byla  $100 \text{ mg/dm}^3$ ,  $V/m = 400 \text{ cm}^3/\text{g B75}$ . K desorpci použit roztok NaCl o iontové síle  $0,1 \text{ mol/dm}^3$ .

Graf na obr. 23 ukazuje stav po promytí demineralizovanou vodou, kdy nebyla upravována hodnota pH, tím byla značně změněna iontová síla i hodnota pH, čímž byly z připravených materiálů na bázi HL-B75 uvolněny HL, které byly slabě vázány. Body na grafu jsou vyneseny v hodnotách pH udržovaných při syceních. Je vidět, že u materiálů

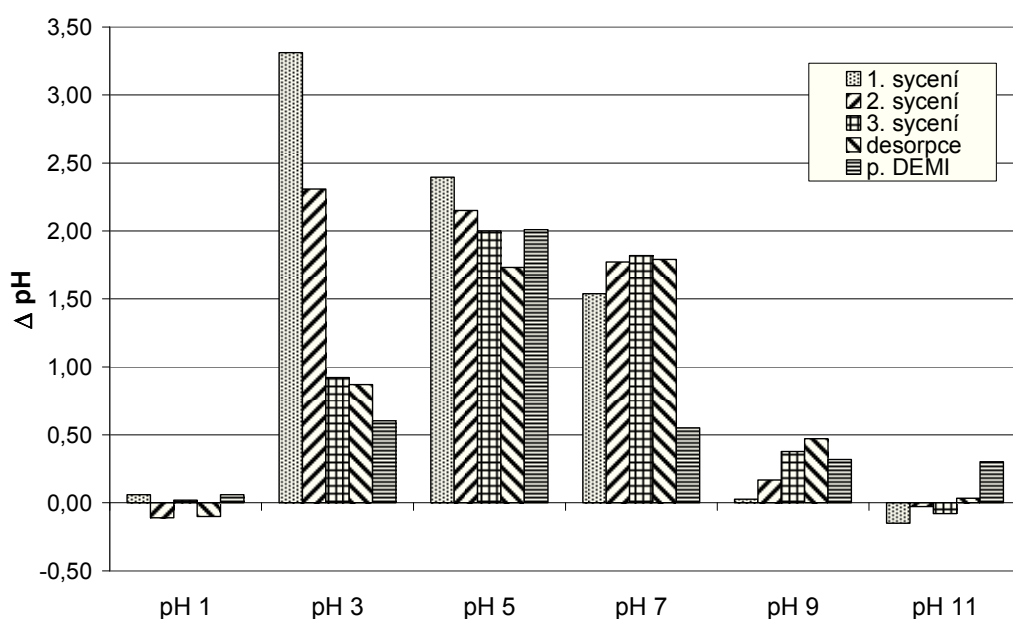
připravených při pH 1 zůstává na vzorku B75 pevně adsorbovaná značná část HL (asi 90 mg HL/g B75). Dále nad hodnotou pH 9 zůstává na B75 zachyceno jen malé množství HL (do 11 mg HL/g B75). Od pH 3 do pH 9 dochází k úplnému vymytí všech HL, které byly v sytících krocích v komplexu HL-B75 adsorbovány. I tato silná desorpce ukazuje na sorpci HL na B75 v přítomnosti  $\text{Na}^+$  iontů, při vyšších hodnotách pH hlavně mechanismy slabých interakcí – Van der Waalsových sil, příp. vodíkových vazeb. Malé množství pevně zachycených HL při hodnotách pH na 9 zřejmě souvisí s přítomností NaOH, kterým byla hodnota pH upravována. NaOH pravděpodobně způsobil alteraci povrchu jílu např. navázáním  $\text{OH}^-$  na povrchové kationty. Následně pravděpodobně došlo k interakci pomocí vodíkových vazeb mezi těmito navázanými  $\text{OH}^-$  a molekulami HL.



**Obr. 23:** Pevně zachycená množství HL (po promytí materiálu HL-B75 demineralizovanou vodou) v závislosti na hodnotě pH udržované při sycení a na kationtu v roztoku ( $V/m = 400 \text{ cm}^3/\text{g}$  materiálu HL-B75 připraveného při dané hodnotě pH).

Obr. 24 ukazuje změny hodnot pH v průběhu sytících a desorpčního kroku a také během promytí demineralizovanou vodou pro postup s použitím NaCl jako elektrolytu. Změny hodnot pH v grafu jsou vyjádřeny jako rozdíl mezi hodnotou pH roztoku po sycení/desorpci a hodnotou pH na níž byl roztok před sycením upraven, v případě

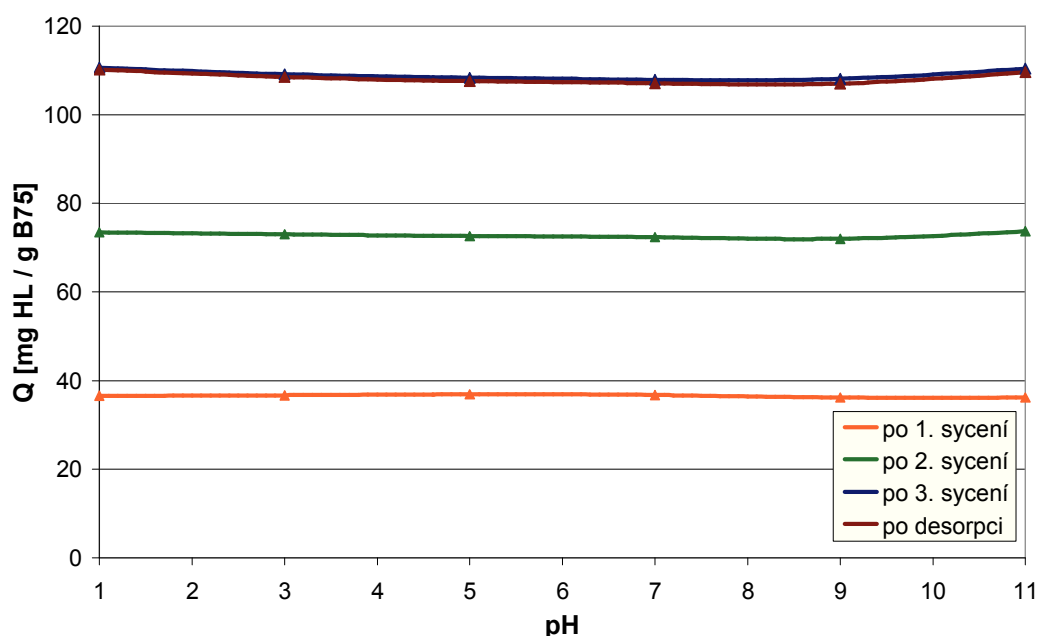
promytí demineralizovanou vodou byla hodnota pH před sycením pouze změřena. Je vidět, že k největším změnám během sycení dochází při hodnotách pH 3, 5 a 7. Pokud byly při sycení použity hodnoty pH 1, 9 a 11, tedy ty při nichž zůstaly na jílu pevně navázány HL, byly změny hodnot pH do 0,5 jednotky. Velké změny pH během sycení při pH 3 – 7 mohou částečně způsobovat ionty uvolněné/vyměněné při sorpci ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ), které reagují s vodou za uvolnění  $\text{OH}^-$  anionů. Pravděpodobně se také může projevit spotřeba  $\text{H}^+$  iontů při reakcích s B75, případně i rozpouštění některých komponent B75 (např. uhličitany).



**Obr. 24:** Změny hodnot pH v průběhu sycení a desorpčních kroků při použití  $\text{NaCl}$  jako základního elektrolytu pro jednotlivá pH.  $\Delta$  pH představuje rozdíl mezi hodnotou pH roztoku po sycení/desorpci a hodnotou pH na níž byl roztok před sycením upraven (v případě promytí demineralizovanou vodou, která je vyznačena zkratkou p. DEMI (p. znamená promytí), byla hodnota před ustavováním rovnováhy pouze změřena).

Průběh druhé části experimentu, využití  $\text{CaCl}_2$ , tedy bivalentních vápenatých iontů jako základního elektrolytu ukazuje obr. 25. Opět jsou zde vyobrazeny průběhy sytících a

desorpčního kroku v celém rozsahu hodnot pH. Z grafu vyplývá, že dochází k zachycení téměř všech HL v celém rozsahu pH, desorpce byla také minimální, pravděpodobně dochází ke tvorbě kationtových můstků. V 2. a 3. sycení dochází pravděpodobně k vytvoření vyšších vrstev HL na již pokrytém povrchu B75 a tvorbě  $\text{Ca}^{2+}$  můstků mezi HL v nižších a ve vyšších vrstvách. Je zřejmé, že při iontové síle  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  a v přítomnosti bivalentních iontů v roztoku se téměř neprojevuje závislost na hodnotě pH, na rozdíl od použitých monovalentních iontů, jak bylo popsáno v předchozích odstavcích. Z obr. 23 je patrné, že i při promytí materiálu HL-B75 připraveného s použitím  $\text{Ca}^{2+}$  iontů demineralizovanou vodou dochází v celém rozsahu pH jen k nepatrné desorpci a tedy k pevnému navázání průměrně  $100 \text{ mg HL/g B75}$ .

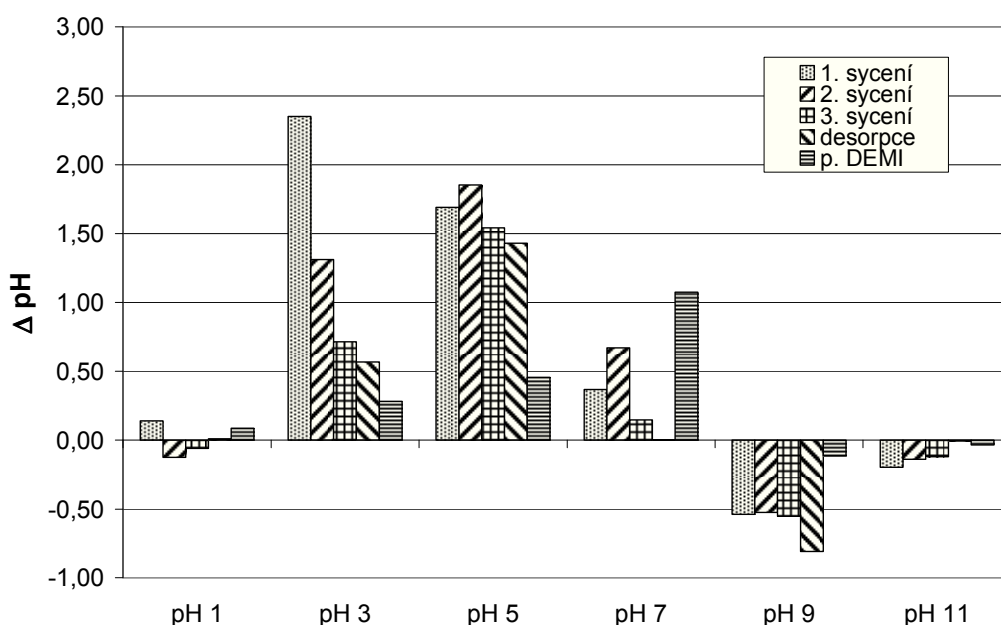


**Obr. 25:** Adsorbované množství HL na B75 v závislosti na hodnotě pH při použití  $\text{CaCl}_2$  jako základního elektrolytu. Koncentrace HL v sytících roztocích byla  $100 \text{ mg/dm}^3$ ,  $V/m = 400 \text{ cm}^3/\text{g B75}$ . K desorpci použit roztok  $\text{CaCl}_2$  o iontové síle  $0,1 \text{ mol/dm}^3$ .

Obr. 26 ukazuje změny hodnot pH během provádění jednotlivých kroků. Obdobně, jako při použití  $\text{Na}^+$  dochází jen k malým změnám v bodech pH 1 a 11. Avšak při použití pH 9 jsou již změny pH v průběhu sycení a desorpce větší, navíc při tomto pH dochází ke změnám v opačném směru než při použití  $\text{Na}^+$  iontů. Při použití  $\text{Na}^+$  iontů byly změny



pH v bodě pH 9 kladné (docházelo k nárůstu hodnoty), v případě  $\text{Ca}^{2+}$  byly tyto změny záporné (docházelo k poklesu hodnoty pH). Při použití  $\text{Ca}^{2+}$  iontů jsou změny pH způsobené pravděpodobně uvolňováním  $\text{Ca}^{2+}$  iontů jak z HL, tak také z B75, kdy pro navázání HL přes jednu např.  $-\text{COO}^-$  skupinu je potřebný jeden atom  $\text{Ca}^{2+}$ , který se jednou valencí váže na HL a druhou na povrch B75 a vytvoří tak můstek. Na povrchu vzorku B75 jsou však také přítomny  $\text{Ca}^{2+}$  ionty a některé tedy musí být uvolněny do roztoku. Pokles hodnot pH u bodů pH 9 a 11 může být způsoben tím, že část  $\text{Ca}^{2+}$  iontů v HL, např. ve volných skupinách, které se neúčastní interakce mezi HL a B75, je nahrazována  $\text{Na}^+$  ionty, což vede ke snížení hodnoty pH roztoku po syčení.



**Obr. 26:** Změny hodnot pH v průběhu syčení a desorpčních kroků při použití  $\text{CaCl}_2$  jako základního elektrolytu.  $\Delta$  pH představuje rozdíl mezi hodnotou pH roztoku po syčení/desorpci a hodnotou pH na níž byl roztok před syčením upraven (v případě promytí demineralizovanou vodou, která je vyznačena zkratkou p. DEMI (p. znamená promytí), byla hodnota před syčením pouze změřena).

Obr. 27 uvádí rozdíly adsorbovaného/desorbovaného množství HL v jednotlivých bodech (pH 1, 3, 5, 7, 9 a 11) v jednotlivých krocích v závislosti na kationu v roztoku. Je vidět,

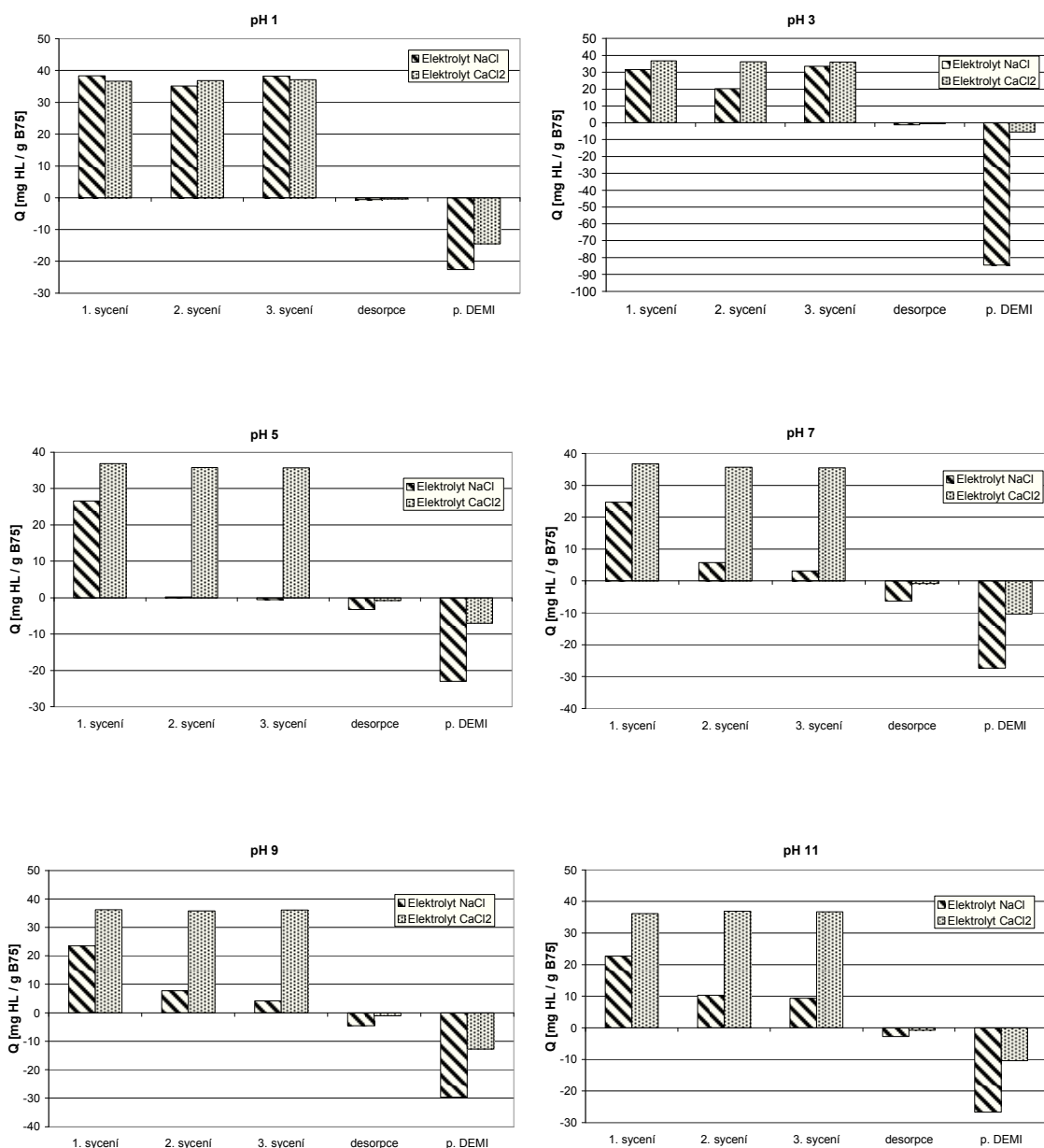
že při pH 1 dochází k téměř shodné adsorpci nezávisle na kationu, pouze při promytí demineralizovanou vodou dochází k větší desorpci v případě použití  $\text{Na}^+$  iontů. Z toho lze usuzovat na podobný mechanismus sorpce nezávislý na kationu v roztoku, pravděpodobně přes kladně nabitě části molekul HL (viz obr. 4). Při pH 3 se již začíná projevovat vliv kationtů při adsorpci, kdy zvláště ve 2. sytícím kroku je adsorbované množství HL při použití  $\text{Na}^+$  poloviční. Značně se nejspíš liší především mechanismus vazby, při použití  $\text{Na}^+$  jde pravděpodobně jen o slabé interakce, na což lze usuzovat z desorpce všech HL v průběhu promytí demineralizovanou vodou, v případě  $\text{Ca}^{2+}$  iontů se pak jedná především o kationtové můstky, tedy o kovalentní vazby, které nejsou ve větší míře rozrušeny ani při promytí demineralizovanou vodou. V bodě pH 5 při použití  $\text{Na}^+$  iontů dochází k adsorpci už jen při 1. sytícím kroku, ve 3. kroku došlo dokonce k nepatrné desorpci HL. Zbylé HL pak byly desorbovány v průběhu promytí demineralizovanou vodou. Při pH 7 a použití  $\text{Na}^+$  iontů již dochází alespoň k malé adsorpci ve 2. a 3. sytícím kroku, všechny HL jsou však opět desorbovány při desorpci a promytí demineralizovanou vodou. Stejně výsledky lze pozorovat i při pH 9 a 11, kdy ale nedesorbují úplně všechny HL, malé množství jich po promytí demineralizovanou vodou zůstává adsorbováno na povrchu jílu. V případě  $\text{Ca}^{2+}$  iontů dochází k adsorpci téměř všech HL ve všech krocích a k minimální desorpci v kterémkoli experimentálním bodě (pH 1, 3, 5, 7, 9 a 11).

Z poměrů  $E_4/E_6$  v případě použití  $\text{Na}^+$  iontů jako základního elektrolytu lze vyvodit, že dochází při pH 1 k adsorpci stejného množství FK i HK, poměry se totiž téměř nemění, i když dochází k adsorpci velkého množství HL. Při desorpci pomocí roztoku NaCl dochází k uvolnění malého množství HK, při promytí demineralizovanou vodou pak dochází k uvolnění jak HK, tak i FK. Se zvyšující se hodnotou pH dochází k nárůstu hodnoty tohoto poměru, z čehož lze usuzovat na nárůst adsorbovaného množství HK na úkor FK. Při pH 3 v 1. sytění jsou adsorbovány převážně HK, FK zůstávají v sytícím roztoku. Při 2. a 3. sytění jsou adsorbovány jak HK, tak také FK. Při desorpci pomocí roztoku NaCl jsou uvolňovány HK, avšak při promytí demineralizovanou vodou dochází k vymytí všech HL adsorbovaných při sytění. Při pH 5 jsou při sytění adsorbovány spíše HK, při promytí demineralizovanou vodou dochází opět k uvolnění všech HL. Stejná situace je také při pH 7 a 9, jen v adsorbovaném množství s rostoucím pH narůstá frakce HK na úkor FK. Při pH 11 dochází k adsorpci převážně HK, FK zůstávají v roztoku. V desorpčním kroku roztokem NaCl dochází k uvolnění HK a malého

množství FK, které byly adsorbovány při sytících. Při promytí materiálů HL-B75 demineralizovanou vodou dochází k uvolnění už jen HK.

Při použití  $\text{Ca}^{2+}$  iontů v sytících roztocích dochází ve všech krocích k adsorpci téměř všech HL v celém rozsahu pH. Údaje o frakcích vyjádřené pomocí poměru  $E_4/E_6$  se tedy týkají jen velmi malého zbytkového množství HL v sytících roztocích. Při pH 1 zůstávají v sytících roztocích převážně HK, při desorpci pomocí roztoku  $\text{CaCl}_2$  dochází primárně k uvolnění HK. FK se začínají uvolňovat až při promytí demineralizovanou vodou, dochází však současně i k desorpci HK. S narůstající hodnotou pH rostou hodnoty poměrů  $E_4/E_6$ . V sytících roztocích při pH 3 zůstávají jak HK, tak i FK, při pH 5 a vyšším už jen FK. Při pH 3 jsou desorbovány pouze HK, a to při desorpci roztokem  $\text{CaCl}_2$  i při promytí demineralizovanou vodou. Při pH 5 dochází k desorpci HK i FK. Při hodnotě pH 7 dochází v desorpčním kroku ( $\text{CaCl}_2$ ) jen k uvolnění FK, při promytí demineralizovanou vodou pak desorbují směs HK a FK. Při pH 9 dochází při desorpci roztokem  $\text{CaCl}_2$  k uvolnění HK, při promytí demineralizovanou vodou se uvolňuje směs HK a FK. Při pH 11 dochází v obou desorpčních krocích (desorpce  $\text{CaCl}_2$  i promytí demineralizovanou vodou) k uvolnění FK, kdy při desorpci roztokem  $\text{CaCl}_2$  dochází k desorpci FK s menšími molekulami, při promytí materiálů HL-B75 demineralizovanou vodou pak FK s většími molekulami. Tento fakt souvisí s rozpustností, čím menší molekulová hmotnost FK, tím vyšší rozpustnost.

Je tedy patrné, že vliv hodnoty pH musí být uveden současně s vlivem kationu v roztoku. Při použití bivalentních  $\text{Ca}^{2+}$  kationtů se vliv pH téměř neprojevuje, při použití monovalentních  $\text{Na}^+$  iontů je vliv hodnoty pH značný, kdy dochází k poklesu adsorbovaného množství HL s rostoucí hodnotou pH. Navíc od hodnoty pH 3 jsou HL jen slabě vázány na povrch B75 a snadno jsou z povrchu vymyty. To ukazuje na slabé interakce – Van der Waalsovy síly, příp. vodíkové vazby, s nízkým příspěvkem ligandové výměny. V případě použitých  $\text{Ca}^{2+}$  iontů je situace zcela opačná, závislost na hodnotě pH se téměř neprojevuje, jsou adsorbovány téměř všechny HL ve všech sytících krocích a desorpce je minimální. To ukazuje na silnou vazbu realizovanou pomocí kationtových můstků (kovalentní vazby).



**Obr. 27:** Rozdíly adsorbovaného/desorbovaného množství HL v závislosti na použitém typu kationu v roztoku (monovalentní nebo bivalentní) v jednotlivých experimentálních bodech (hodnoty pH 1, 3, 5, 7, 9 a 11). Vyneseny jsou adsorbovaná množství v jednotlivých sytících krocích a dále desorbovaná množství (záporné hodnoty) při desorpci a promytí demineralizovanou vodou (sloupce p. DEMI).

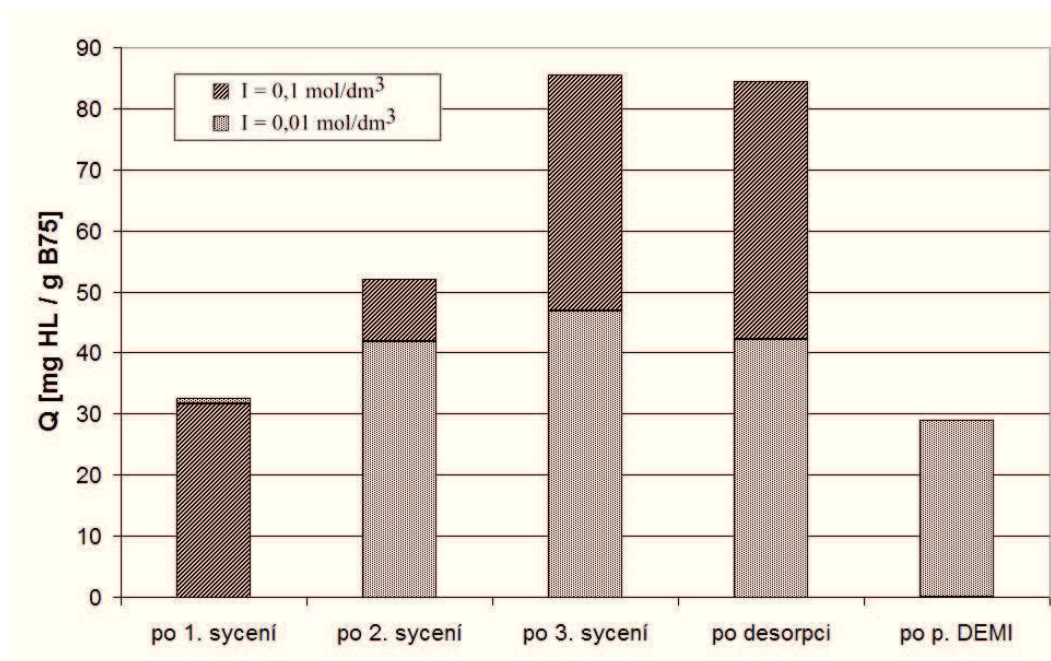
### 5.1.3 Závislost adsorpce HL na iontové síle

Iontová síla byla nastavena pomocí základního elektrolytu ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ) může být však také ovlivněna úpravou hodnoty pH, případně disociací HL. V rámci tohoto experimentu byl zkoumán rozsah hodnot pH 3 – 9, přičemž byly použity dvě iontové síly,  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  a  $0,01 \text{ mol/dm}^3$ . K úpravám hodnot pH byly používány roztoky  $\text{HCl}$  a  $\text{NaOH}$ . Při úpravě na pH 3 byla iontová síla přidavkem  $\text{HCl}$  změněna průměrně o  $1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ . Při úpravě pH na hodnotu 5 byla iontová síla přidavkem  $\text{HCl}$  změněna průměrně o  $6,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ , při úpravě na pH 7 pak o  $2,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$  a při úpravě na pH 9 pak o  $1,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ . Kurková a kol. [54] uvádějí disociační konstanty HL  $\text{pK}_A$  v rozsahu 3,35 – 4,85, přičemž použili upravenou rovnici dle Hendersona-Hasselbalcha ( $\text{pH} = \text{pK}_A - \log(\alpha/1-\alpha)$ , kde  $\alpha$  je stupeň ionizace, pro  $\alpha = 0,5$  platí, že  $\text{pH} = \text{pK}_A$ ). Lze tedy konstatovat, že HL se při hodnotách pH vyšších než 5 vyskytují v disociované formě. Obsah kyselých skupin v použitých HL byl  $11,28 \text{ mmol/g HL}$ . Při koncentraci HL  $100 \text{ mg/dm}^3$  může tedy úplná disociace kyselých skupin HL způsobit změnu iontové síly maximálně  $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ . Nárůst iontové síly úplnou disociací HL a úpravami hodnot pH byl tedy maximálně  $3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ , tedy při nižší iontové síle  $0,01 \text{ mol/dm}^3$  mohla být tato hodnota změněna na  $0,013 \text{ mol/dm}^3$ , při vyšší iontové síle na  $0,103 \text{ mol/dm}^3$ . Vzhledem k tomu, že byly zkoumány iontové síly s rozdílem řádu, je tento nárůst zanedbatelný.

Jak bylo popsáno v metodách, vzniklé materiály (ozn. HL-B75) byly promyty demineralizovanou vodou bez úpravy hodnot pH, kdy došlo k razantní změně iontové síly i pH a byly uvolněny všechny slabě vázané HL. V grafech na obr. 28 - 35 je promytí demineralizovanou vodou uvedeno vždy u pH, které bylo udržováno při sycení materiálů HL-B75, jedná se tedy o souběžný vliv iontové síly, hodnoty pH a kationtu v roztoku na pevnost vazby HL na B75.

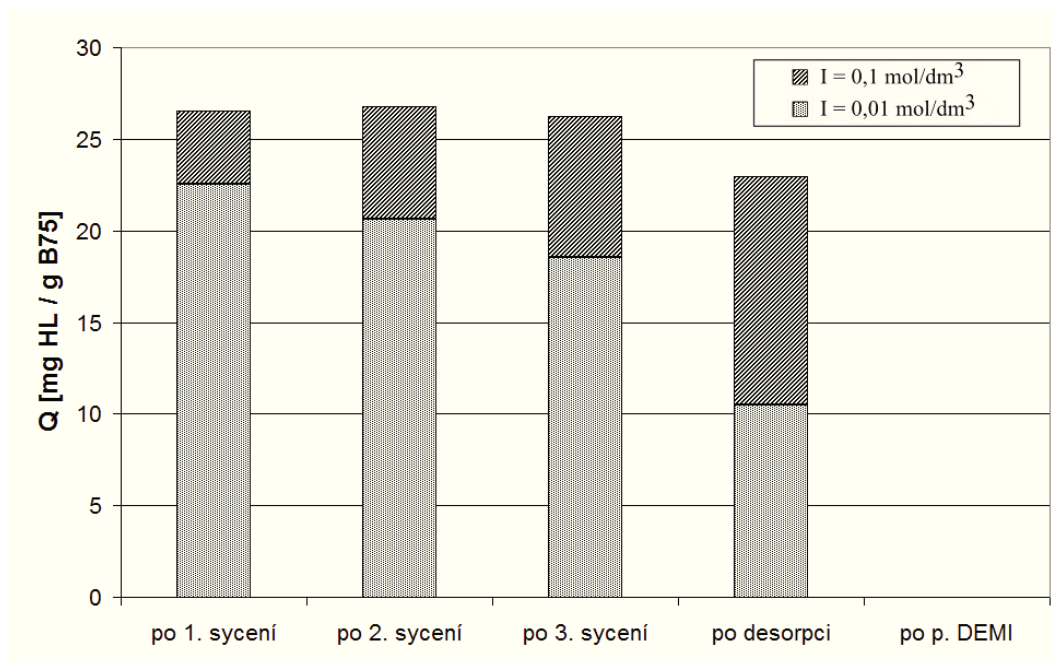
Obr. 28 – 31 ukazují vliv iontové síly při jednotlivých hodnotách pH (3, 5, 7 a 9) a při použití  $\text{NaCl}$  jako základního elektrolytu, obr. 32 – 35 pak vliv iontové síly při použití  $\text{CaCl}_2$  jako základního elektrolytu.

Obr. 28 zobrazuje adsorbovaná množství HL při iontových silách 0,1 mol/dm<sup>3</sup> a 0,01 mol/dm<sup>3</sup> při hodnotě pH 3 a použití NaCl jako základního elektrolytu. Je vidět, že při 1. sycení je adsorbované množství téměř totožné při obou iontových silách. Při 2. a 3. sycení je adsorbováno mnohem menší množství HL při nižší iontové síle. V desorpčním kroku došlo k uvolnění většího množství HL při nižší iontové síle. Při promytí demineralizovanou vodou však dochází u materiálů HL-B75 připravených při iontové síle 0,1 mol/dm<sup>3</sup> k uvolnění všech HL a na B75 tak nezůstaly adsorbovány žádné HL. V případě HL-B75 připravených při nižší iontové síle se v tomto kroku (promytí demineralizovanou vodou) uvolnění HL také projevuje, není však tak intenzivní a v komplexu HL-B75 zůstane adsorbováno 28 mg HL/g B75. Při nižších hodnotách iontové síly tak sice dochází k adsorpci menšího množství HL než při vyšších iontových silách, vazba HL je však při nižších iontových silách silnější. Pravděpodobně je to způsobeno rozdílnými mechanismy sorpce. Při vyšších iontových silách je pravděpodobně povrch B75 i HL nasycen Na<sup>+</sup> ionty, a tím je inhibována ligandová výměna a uplatňují se tak hlavně slabé vazebné interakce – Van der Waalsovy síly, vodní můstky a vodíkové vazby. Při nižší iontové síle je saturace Na<sup>+</sup> ionty nižší a může se tak uplatňovat ve větší míře ligandová výměna, kdy tyto interakce jsou silnější.



**Obr. 28:** Závislost adsorbovaného množství HL na iontové síle při hodnotě **pH 3** a s **NaCl** jako základním elektrolytem. Koncentrace HL v sytících roztocích 100 mg/dm<sup>3</sup>, V/m 400 cm<sup>3</sup>/g B75. Desorpce prováděna roztokem NaCl. Promytí materiálů HL-B75 připravených při pH 3 a jednotlivých iontových silách demineralizovanou vodou je označeno p. DEMI (p. ve významu promytí).

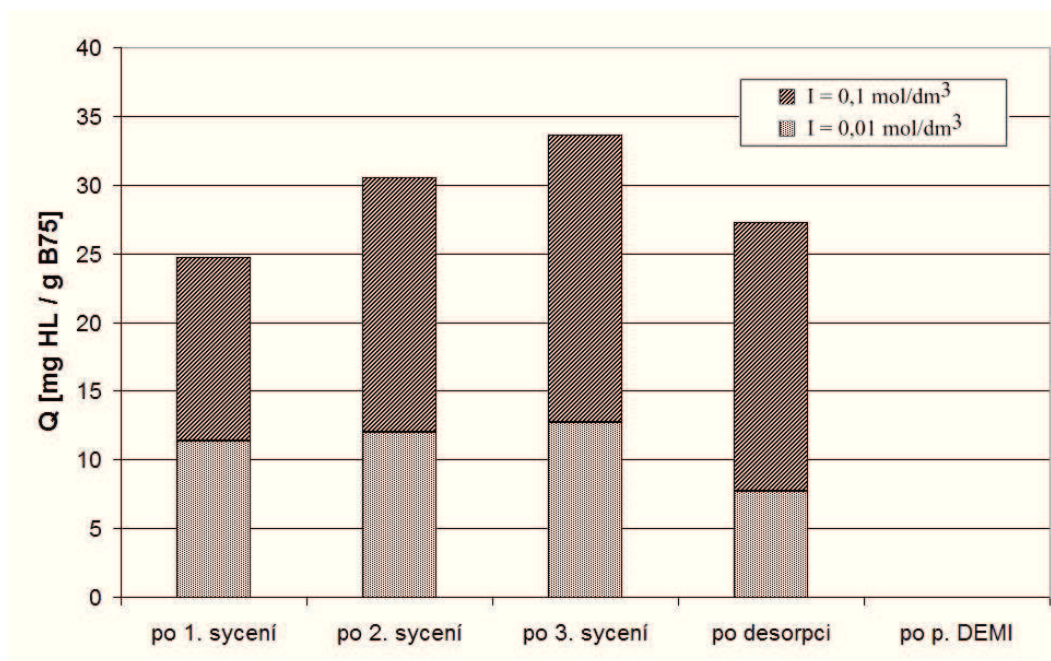
Při hodnotě pH 5 (obr. 29) opět s klesající iontovou silou dochází k poklesu adsorbovaného množství HL, ve 2. a 3. sytícím kroku při nižší iontové síle dochází dokonce k desorpci už adsorbovaných HL. Při vyšší iontové síle došlo ve 2. sytícím kroku ještě k adsorpci, až ve 3. kroku se projevila desorpce. V desorpčním kroku pomocí roztoku NaCl dochází k uvolnění vyššího množství HL při nižší iontové síle. Při promytí demineralizovanou vodou dochází k uvolnění všech HL v případě materiálů HL-B75 připravených při obou iontových silách a na vzorku B75 tak nezůstanou pevně adsorbovány žádné HL.



**Obr. 29:** Závislost adsorbovaného množství HL na iontové síle při hodnotě **pH 5** a s **NaCl** jako základním elektrolytem. Koncentrace HL v sytících roztocích 100 mg/dm<sup>3</sup>, V/m 400 cm<sup>3</sup>/g B75. Desorpce prováděna roztokem NaCl. Promytí materiálů HL-B75 připravených při pH 5 a jednotlivých iontových silách demineralizovanou vodou je označeno p. DEMI (p. ve významu promytí).

V případě pH 7 (obr. 30) již dochází opět k adsorpci HL ve všech třech sytících krocích, kdy ale při nižší hodnotě iontové síly jsou adsorbovaná množství vždy nižší. V desorpčním kroku roztokem NaCl dochází k obrácení situace. Při hodnotách pH 3 a 5 docházelo k vyšší desorpci při nižší iontové síle, při pH 7 ale dochází k vyšší desorpci při vyšší iontové síle, i když rozdíl je malý. Při obou hodnotách iontové síly dochází opět k úplné desorpci všech dříve adsorbovaných HL při promytí demineralizovanou vodou. Vzhledem k vyššímu adsorbovanému množství při vyšší iontové síle je uvolněné množství HL u materiálů HL-B75 připravovaných při této iontové síle mnohem větší.

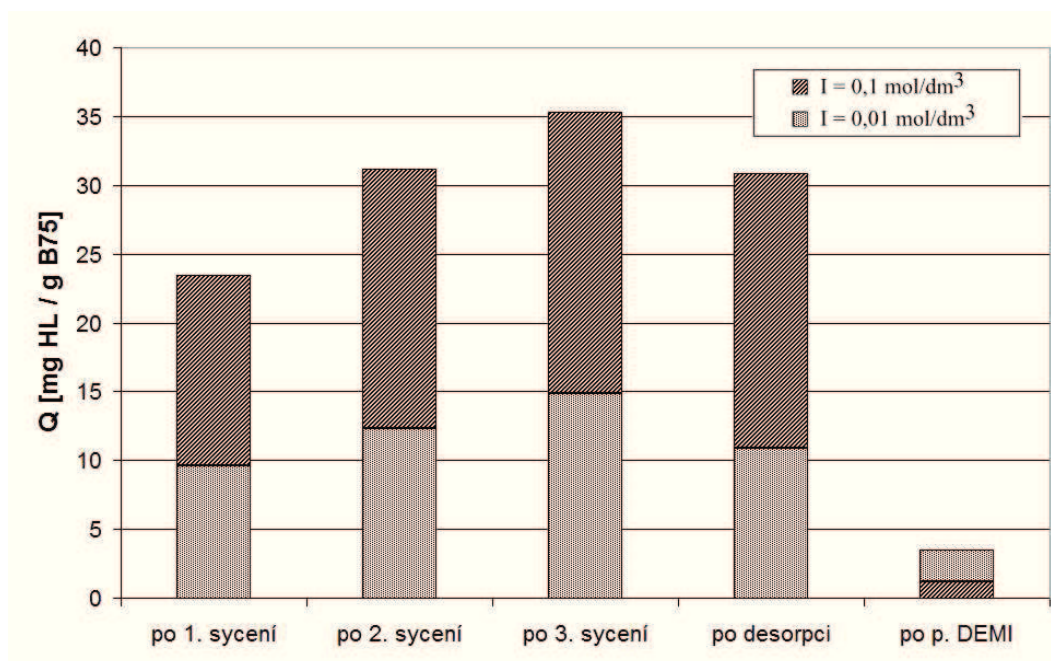




**Obr. 30:** Závislost adsorbovaného množství HL na iontové síle při hodnotě **pH 7** a s **NaCl** jako základním elektrolytem. Koncentrace HL v sytících roztocích  $100 \text{ mg/dm}^3$ ,  $V/m \text{ } 400 \text{ cm}^3/\text{g B75}$ . Desorpce prováděna roztokem NaCl. Promytí materiálů HL-B75 připravených při pH 7 a jednotlivých iontových silách demineralizovanou vodou je označeno p. DEMI (p. ve významu promytí).

Při pH 9 (obr. 31) dochází opět k adsorpci nižšího množství HL při nižší iontové síle, desorbované množství HL v desorpčním kroku s roztokem NaCl je téměř totožné při obou iontových silách avšak při promytí demineralizovanou vodou nedochází k vymytí všech HL. U materiálů HL-B75 připravených při nižší iontové síle je uvolněné množství HL mnohem nižší než v případě materiálů HL-B75 připravených při vyšší iontové síle. Na vzorku B75 tak zůstává adsorbováno větší množství HL ( $4 \text{ mg HL/g B75}$ ) v případě nižší iontové síly použité při adsorpci. Tento fakt může souviset s tím, že při vyšší iontové síle se v roztoku vyskytuje vyšší množství  $\text{Na}^+$  iontů, které sílu vazby ovlivňují. Jak bylo diskutováno v předchozí stati zabývající se vlivem hodnoty pH, při pH 9 je hodnota upravována pomocí roztoku NaOH,  $\text{OH}^-$  se mohou vázat na povrchové kationty B75 a následně zprostředkovávat vazbu s HL. Bylo konstatováno, že  $\text{OH}^-$  mohou interagovat vodíkovými vazbami s molekulami HL. Při vyšší iontové síle se pravděpodobně mohou tvořit vodní můstky pomocí hydratovaných  $\text{Na}^+$  kationtů, kdežto

při nižší iontové síle se budou uplatňovat ve větší míře vodíkové vazby mezi  $\text{OH}^-$  adsorbovanými na povrchu B75 a kyslíkovými skupinami HL. To pravděpodobně způsobuje i rozdíl v pevně navázaném množství HL.

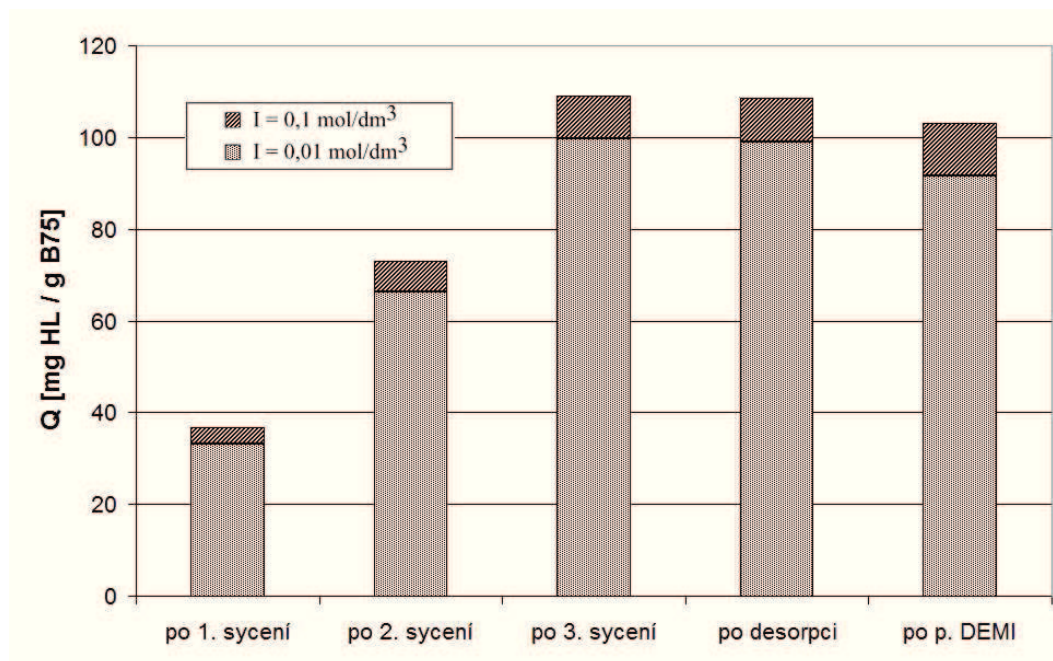


**Obr. 31:** Závislost adsorbovaného množství HL na iontové síle při hodnotě **pH 9** a s **NaCl** jako základním elektrolytem. Koncentrace HL v sytících roztocích  $100 \text{ mg/dm}^3$ ,  $V/m \text{ } 400 \text{ cm}^3/\text{g B75}$ . Desorpce prováděna roztokem NaCl. Promytí materiálů HL-B75 připravených při pH 9 a jednotlivých iontových silách demineralizovanou vodou je označeno p. DEMI (p. ve významu promytí).

Vzhledem ke sledovanému vlivu valence kationtů v roztoku při zjišťování závislosti adsorpce na čase a hodnotě pH, byl i vliv iontové síly zkoumán s použitím jak monovalentních  $\text{Na}^+$  iontů, tak i bivalentních  $\text{Ca}^{2+}$  kationtů.

Obr. 32 ukazuje adsorpci při iontových silách  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  a  $0,01 \text{ mol/dm}^3$  a při použití bivalentních vápenatých kationtů ( $\text{CaCl}_2$ ) v roztoku při pH 3. Je patrné, že při všech adsorpčních krocích dochází při nižší iontové síle k adsorpci nižšího množství HL. Při desorpci roztokem  $\text{CaCl}_2$  dochází k uvolnění minimálního množství HL při obou iontových silách. Při promytí materiálů HL-B75 demineralizovanou vodou se uvolní

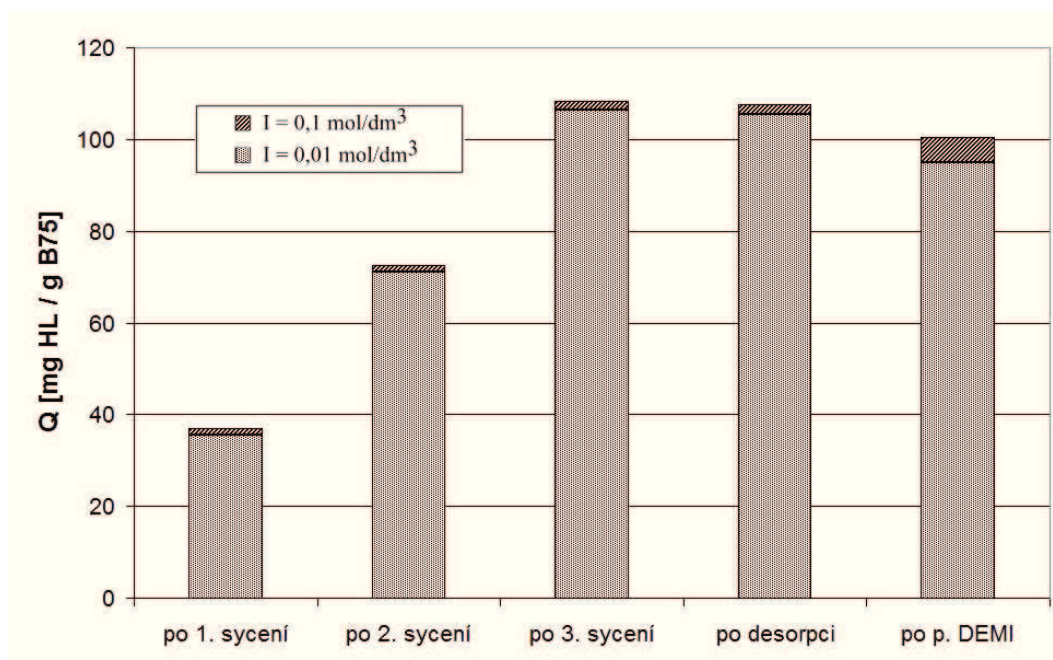
vyšší množství HL z materiálu připraveného při nižší iontové síle, což pravděpodobně souvisí s menším množstvím  $\text{Ca}^{2+}$  můstků vzniklých při nižší iontové síle a tedy se slabší vazbou HL na B75.



**Obr. 32:** Závislost adsorbovaného množství HL na iontové síle při hodnotě **pH 3** a s  $\text{CaCl}_2$  jako základním elektrolytem. Koncentrace HL v sytících roztocích  $100 \text{ mg/dm}^3$ ,  $V/m \text{ } 400 \text{ cm}^3/\text{g B75}$ . Desorpce prováděna roztokem  $\text{CaCl}_2$ . Promytí materiálů HL-B75 připravených při pH 3 a jednotlivých iontových silách demineralizovanou vodou je označeno p. DEMI (p. ve významu promytí).

Při pH 5 (obr. 33) jsou rozdíly v adsorbovaném množství v sytících krocích mezi jednotlivými iontovými silami menší než při pH 3. To lze vysvětlit rozdíly v mechanismech sorpce, kdy při pH 3 mají vliv i přítomné  $\text{H}^+$  ionty, které kompetují s  $\text{Ca}^{2+}$  při vazbě na povrch B75. Při nižší iontové síle je v roztoku menší množství  $\text{Ca}^{2+}$  iontů a  $\text{H}^+$  ionty tak mají větší šanci se adsorbovat na povrch B75, čímž vazebné místo zablokují pro vazbu HL přes kationtový můstek zprostředkovaný  $\text{Ca}^{2+}$  kationem. Při vyšší hodnotě pH 5 je množství  $\text{H}^+$  iontů v roztoku nižší, proto nemají takový vliv na adsorpci HL. Při pH 5 a nižší iontové síle však dochází k výraznější desorpci než při vyšší iontové síle. Při promytí materiálu HL-B75 připraveného při pH 5 a nižší iontové

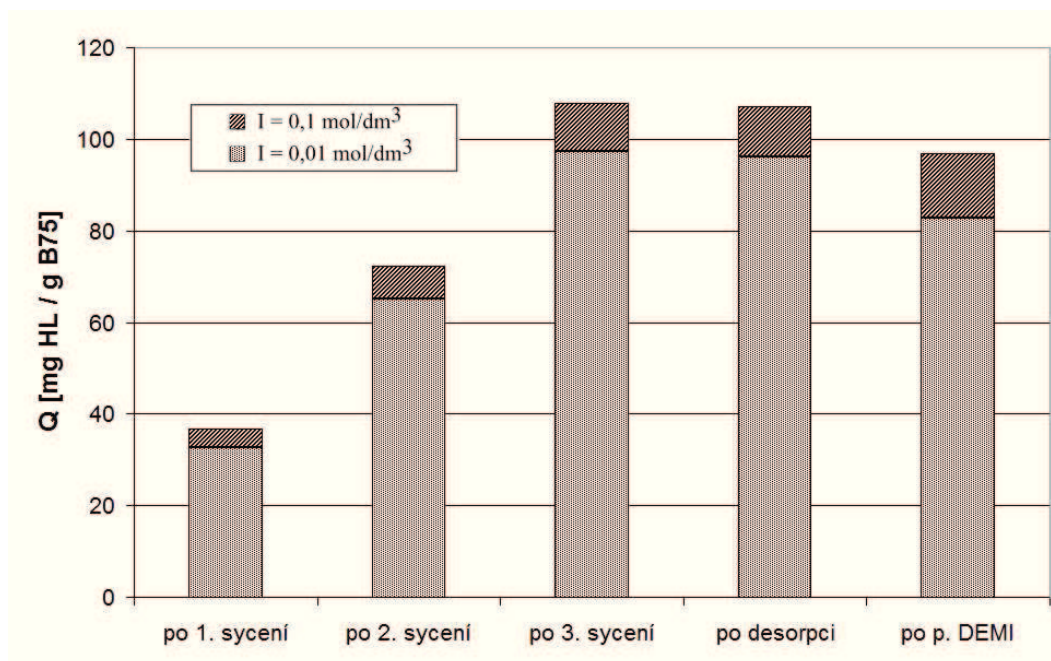
síle je opět uvolněné množství HL větší než v případě materiálů HL-B75 připraveného při vyšší iontové síle.



**Obr. 33:** Závislost adsorbovaného množství HL na iontové síle při hodnotě **pH 5** a s **CaCl<sub>2</sub>** jako základním elektrolytem. Koncentrace HL v sytících roztocích 100 mg/dm<sup>3</sup>, V/m 400 cm<sup>3</sup>/g B75. Desorpce prováděna roztokem CaCl<sub>2</sub>. Promytí materiálů HL-B75 připravených při pH 5 a jednotlivých iontových silách demineralizovanou vodou je označeno p. DEMI (p. ve významu promytí).

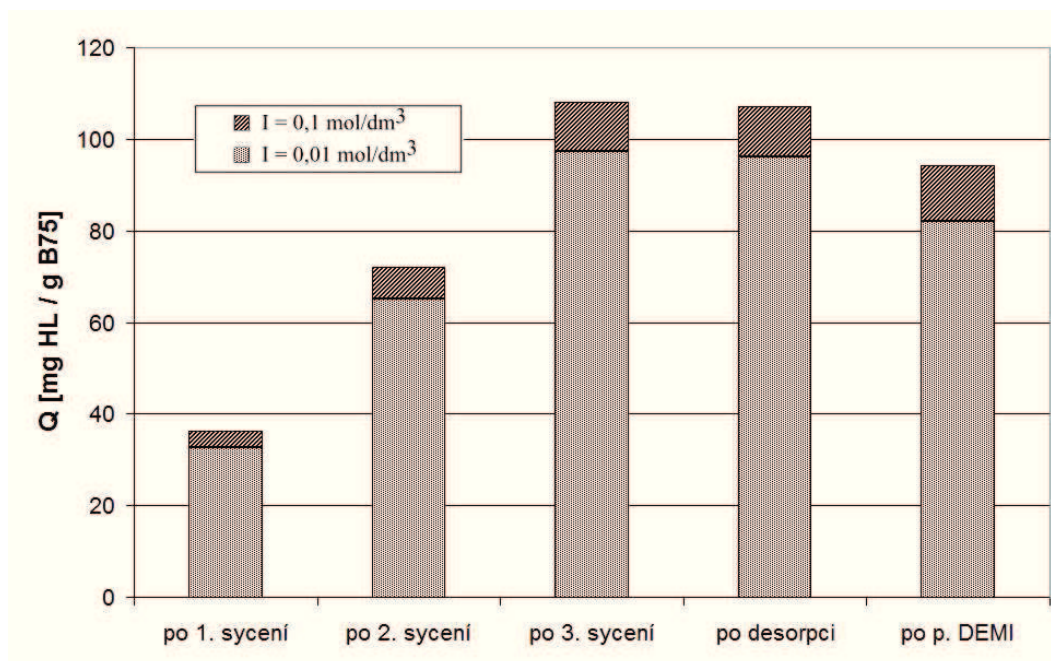
Při pH 7 (obr. 34) se rozdíly mezi adsorbovanými množstvími v sytících krocích při jednotlivých iontových silách opět zvětšují oproti nižším hodnotám pH, kdy při nižší iontové síle je adsorbované množství HL nižší. Tento zvětšený rozdíl může souviset s adsorpcí molekul H<sub>2</sub>O. Při nižší iontové síle je pravděpodobnost adsorpce molekuly vody větší, než při vyšších iontových silách, a zároveň při neutrálním pH 7 již není adsorpce tak významně ovlivňována dalšími ionty, jako např. H<sup>+</sup>. Desorbovaná množství v desorpčním kroku s pomocí roztoku CaCl<sub>2</sub> jsou při obou iontových silách téměř totožná. Při promytí demineralizovanou vodou dochází k uvolnění většího množství HL z materiálu HL-B75 připraveného při nižší iontové síle.





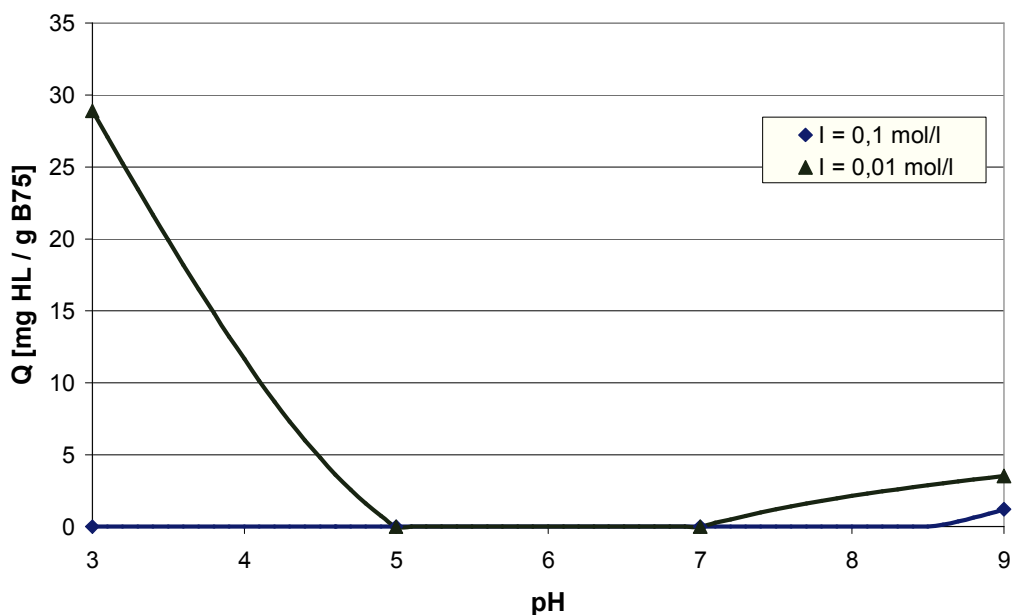
**Obr. 34:** Závislost adsorbovaného množství HL na iontové síle při hodnotě **pH 7** a s **CaCl<sub>2</sub>** jako základním elektrolytem. Koncentrace HL v sytících roztocích 100 mg/dm<sup>3</sup>, V/m 400 cm<sup>3</sup>/g B75. Desorpce prováděna roztokem CaCl<sub>2</sub>. Promytí materiálů HL-B75 připravených při pH 7 a jednotlivých iontových silách demineralizovanou vodou je označeno p. DEMI (p. ve významu promytí).

Při použití pH 9 (obr. 35) je situace v sytících krocích totožná jako při pH 7, při nižší iontové síle je tedy adsorbováno nižší množství HL. Při desorpci roztokem CaCl<sub>2</sub> je uvolněné množství HL téměř totožné nezávisle na použité iontové síle. Při promytí materiálů HL-B75 demineralizovanou vodou je uvolněno větší množství HL z materiálu připraveného při nižší iontové síle. Rozdíl v tomto uvolněném množství je však menší než při pH 7, což opět ukazuje na rozdílný mechanismus sorpce při vysokých hodnotách pH, pravděpodobně i přes OH<sup>-</sup> adsorbované na povrchu B75, které mohou v případě použití bivalentních Ca<sup>2+</sup> iontů, na rozdíl od monovalentních Na<sup>+</sup> iontů, posílit vazbu HL na povrch jílu a to i tím, že tyto navázané OH<sup>-</sup> mohou uvolnit H<sup>+</sup> a místo něj pak vázat např. Ca<sup>2+</sup>, který je již jednou valencí navázán na HL.



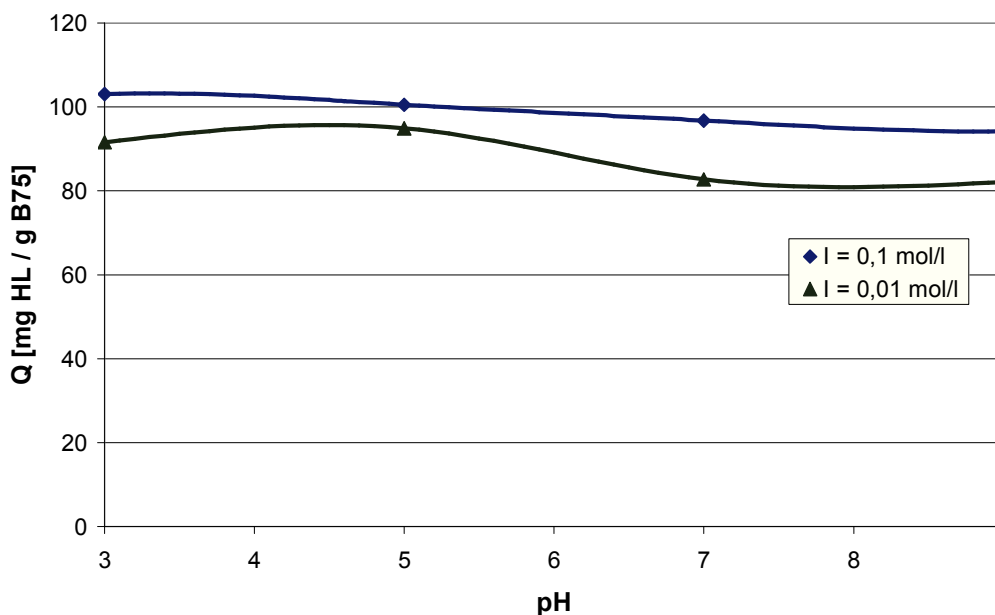
**Obr. 35:** Závislost adsorbovaného množství HL na iontové síle při hodnotě **pH 9** a s  $\text{CaCl}_2$  jako základním elektrolytem. Koncentrace HL v sytících roztocích  $100 \text{ mg/dm}^3$ ,  $V/m \text{ } 400 \text{ cm}^3/\text{g B75}$ . Desorpce prováděna roztokem  $\text{CaCl}_2$ . Promytí materiálů HL-B75 připravených při pH 9 a jednotlivých iontových silách demineralizovanou vodou je označeno p. DEMI (p. ve významu promytí).

Obr. 36 zobrazuje pevně zachycená množství HL, což představuje stav po promytí materiálů HL-B75, které byly připraveny při obou iontových silách, s  $\text{NaCl}$  jako základním elektrolytem při různých hodnotách pH, demineralizovanou vodou. Body jsou vyneseny v hodnotách pH udržovaných při syceních. Je vidět, že u materiálů připravených při vyšší iontové síle ( $0,1 \text{ mol/dm}^3$ ) nedochází k pevnému navázání téměř žádných HL s výjimkou malého množství (do  $2 \text{ mg HL/g B75}$ ) při vysokých hodnotách pH (nad 8), kdežto v případě materiálů HL-B75 připravených při nižší iontové síle ( $0,01 \text{ mol/dm}^3$ ) došlo k pevnému navázání HL také v rozmezí pH 3 – 5, kdy při hodnotě pH 3 bylo pevně zachyceno  $28 \text{ mg HL/g B75}$ . Rovněž pevně zachycené množství při vyšších hodnotách pH (nad 7) je vyšší než v případě použití vyšší hodnoty iontové síly při přípravě materiálů HL-B75. Důvody tohoto chování lze spatřovat především v ovlivnění mechanismu sorpce a jsou diskutovány v odstavcích výše.



**Obr. 36:** Pevně zachycené množství HL, tedy stav po promytí materiálů HL-B75 připravených při jednotlivých iontových silách ( $0,01 \text{ mol/dm}^3$ ,  $0,1 \text{ mol/dm}^3$ ) při jednotlivých hodnotách pH s NaCl jako základním elektrolytem demineralizovanou vodou. Body jsou vyneseny v hodnotách pH udržovaných při sycení jednotlivých materiálů.

V případě použití  $\text{CaCl}_2$  jako základního elektrolytu při přípravě materiálů na bázi HL-B75 (obr. 37) dochází k pevnému zachycení HL (hodnoty po promytí materiálů HL-B75 demineralizovanou vodou, body jsou v hodnotách pH udržovaných při sycení těchto materiálů) v celém rozsahu hodnot pH. Pevně je navázáno  $80 - 95 \text{ mg HL/g B75}$ . U materiálů HL-B75 připravovaných při nižší iontové síle dochází k zachycení menšího množství HL než u těch připravovaných při vyšší iontové síle.



**Obr. 37:** Pevně zachycené množství, tedy stav po promytí materiálů HL-B75 připravených při jednotlivých iontových silách ( $0,01 \text{ mol/dm}^3$ ,  $0,1 \text{ mol/dm}^3$ ) při jednotlivých hodnotách pH s  $\text{CaCl}_2$  jako základním elektrolytem demineralizovanou vodou. Body jsou vyneseny v hodnotách pH udržovaných při syčení jednotlivých materiálů.

Z pohledu frakcionalizace HL při syčeních a desorpčních na základě poměrů  $E_4/E_6$ , lze konstatovat, že iontová síla má vliv i na tuto oblast, přičemž diskuse je opět rozdělena na základě kationu v roztoku. Při použití  $\text{Na}^+$  dochází při pH 3, při 1. syčení, při iontové síle  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  k adsorpci převážně HK, při nižší iontové síle je adsorbována směs HK a FK. I v dalších syťicích krocích se projevuje tento trend, kdy při vyšší iontové síle je adsorbován vyšší podíl HK než při nižší iontové síle. Frakce uvolněné při desorpčních krocích (desorpce roztokem  $\text{NaCl}$ , promytí materiálů HL-B75 demineralizovanou vodou) jsou při obou iontových silách srovnatelné a jsou uvolňovány převážně HK. Rozdíl mezi iontovými silami v tomto bodě je, že při nižší iontové síle zůstávají na B75 adsorbovány HL (28 mg HL/g B75) i po promytí materiálů HL-B75 demineralizovanou vodou, při vyšší iontové síle jsou všechny HL desorbovány. Při pH 5 jsou typy frakcí při adsorpci velmi podobné těm adsorbovaným při pH 3, při vyšší iontové síle je adsorbován větší podíl HK než při nižší. V desorpčním kroku a při promytí materiálů HL-B75 připravených při pH 5 jsou uvolněny všechny dříve adsorbované HL, přičemž údaje o



frakcích z desorpce potvrzují data získaná z adsorpčních kroků, při vyšší iontové síle obsahují desorpční roztoky více HK než při nižší. Při pH 7 se adsorpční proces z pohledu frakcionalizace HL projevuje stejně jako při pH 5 a 3, desorbovány jsou opět všechny HL. Adsorpční kroky při pH 9 opět vykazují stejný průběh frakcionalizace HL jako nižší použité hodnoty pH, tedy s rostoucí iontovou silou se zvyšuje podíl HK. Při pH 9 však zůstaly na jílu pevně zachycené HL, desorpční krok a promytí materiálů HL-B75 připravených při pH 9 se z hlediska frakcionalizace liší. Při desorpci roztokem NaCl jsou uvolněny převážně HK, při nižší iontové síle je podíl uvolněných HK vyšší, příp. jsou uvolněny HK v větších molekulami než při vyšší hodnotě iontové síly. Při promytí demineralizovanou vodou je z materiálu HL-B75 připraveného při iontové síle  $0,01 \text{ mol/dm}^3$  uvolněno více HK na úkor FK než při vyšší iontové síle. Obecně lze konstatovat pro interakci HL s B75 a NaCl jako základním elektrolytem, že při nižších iontových silách jsou upřednostňovány menší molekuly (menší molekuly HK a FK) s rostoucí iontovou silou roste preference větších molekul (HK).

V případě použití  $\text{CaCl}_2$  jako základního elektrolytu je situace odlišná od případu použití NaCl. Při obou hodnotách iontové síly dochází k adsorpci téměř všech HL při všech hodnotách pH a desorpce je také relativně malá, proto se údaje týkají jen velmi malého zbytkového množství HL přítomných v roztocích. Při pH 3 zbytkové HL v sytících roztocích při vyšší iontové síle obsahují převážně HK, v případě nižší iontové síly pak FK. V případě obou iontových sil dochází při desorpcích k uvolnění HK. Při pH 5 se situace začíná měnit, v sytících roztocích zůstávají při obou hodnotách iontové síly FK, při iontové síle  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  se však jedná o FK s mnohem menšími molekulami, než při iontové síle  $0,01 \text{ mol/dm}^3$ . V desorpčním kroku roztokem  $\text{CaCl}_2$  jsou při nižší iontové síle uvolněny FK, při vyšší pak směs HK a FK. Při syceních při pH 7 je situace obdobná, v sytících roztocích po kontaktu s B75 zůstávají jen FK, při vyšší iontové síle s mnohem menšími molekulami než při nižší. Opět se zde projevuje rozdíl v desorpcích. Při desorpci roztokem  $\text{CaCl}_2$  jsou při vyšší iontové síle uvolněny jen FK, při nižší iontové síle jen HK. Při promytí demineralizovanou vodou je uvolněna směs HK a FK. Při pH 9 je frakcionalizace při syceních opět stejná jako v případě nižších hodnot pH, opět platí, že při vyšší iontové síle zůstávají v roztoku FK s menšími molekulami, než při nižší iontové síle. Při vyšší iontové síle jsou v desorpčním kroku pomocí roztoku  $\text{CaCl}_2$  desorbovány převážně HK, při promytí demineralizovanou vodou pak směs HK a FK, při nižší iontové síle je v obou desorpčních krocích (roztok  $\text{CaCl}_2$ , demineralizovaná voda) uvolněna směs

HK a FK. Lze tedy konstatovat, že i přes zachycení velkého množství HL při obou zkoumaných iontových silách jsou adsorbovány v různé míře jednotlivé frakce HL. Bylo zjištěno, že kromě pH 3 je při vyšší iontové síle v případě použití  $\text{Ca}^{2+}$  iontů zachyceno větší rozmezí velikostí molekul (HK i FK s menšími molekulami) než při nižší iontové síle.

Vliv iontové síly na adsorpci HL na vzorek B75 musí být opět diskutován v souvislosti s typem kationu v roztoku. V případě použití monovalentních  $\text{Na}^+$  iontů dochází v adsorpčních krocích k poklesu adsorbovaného množství HL s klesající iontovou silou, což je v souladu s poznatky uvedenými různými autory v literatuře [5, 35, 38, 39, 42]. Argumenty pro toto chování jsou uvedeny v rešeršní části v kapitole 2.4, jedná se především o snížení objemu molekuly HL z důvodu minimalizace elektrostatické repulze mezi ionizovanými skupinami HL, tedy „sbalení“ struktury, což vede k rychlejší difúzi nebo o kompresi difúzní dvojvrstvy [33]. Bylo však zjištěno, že iontová síla má vliv i na pevnost a tedy mechanismus vazby HL na B75, protože při nižších iontových silách při použití NaCl jako základního elektrolytu zůstalo na B75 pevně zachyceno vyšší množství HL při pH v rozmezí 3 – 5 a nad 7 než při vyšší iontové síle. Pevně zachycené množství HL však nebylo nikde v literatuře zkoumáno, většina prací se věnuje pouze adsorpci, proto v tomto případě nelze usuzovat na souhlas s literárními prameny. V případě využití bivalentních  $\text{Ca}^{2+}$  iontů opět s rostoucí iontovou silou roste adsorbované množství HL, zde se však tato závislost projevuje v mnohem menší míře než při použití monovalentních sodných iontů, kde je tato závislost mnohem výraznější. Při přítomnosti  $\text{Ca}^{2+}$  iontů v roztoku kopíruje i pevně zachycené množství trend rostoucího zachyceného množství HL s rostoucí iontovou silou, při nižší iontové síle dochází k pevnému navázání menšího množství HL než při vyšší iontové síle v celém rozsahu hodnot pH.

#### 5.1.4 Vazba HL na B75

V této části budou diskutovány záznamy práškové rentgenové difrakce (XRD) a infračervené spektroskopie (FTIR) materiálů HL-B75 připravených při předchozích experimentech, hlavně z pohledu vazby HL na B75, zda se jedná pouze o adsorpci na povrch B75 nebo zda dochází k interkalaci HL.

Analýzám byly podrobeny vybrané materiály HL-B75 připravené v předchozích experimentech. Byly vybrány materiály připravené při pH 1, iontové síle  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  a s  $\text{Na}^+$  a  $\text{Ca}^{2+}$  ionty v sytících roztocích. Tyto materiály se liší pouze kationem použitým při sycení k úpravě iontové síly. V obou případech bylo na B75 zachyceno velké množství HL. Dále byly, kvůli zjištění vlivu hodnoty pH podrobeny analýze materiály připravené při pH 11, iontové síle  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  a opět jak s  $\text{Na}^+$  tak i s  $\text{Ca}^{2+}$  ionty v roztocích. Tato hodnota pH byla zvolena z důvodu, že na B75 zůstaly v případě obou kationtů zachyceny HL. Bohužel při použití nižších hodnot pH byly při použití  $\text{Na}^+$  iontů při sycení ze vzorku B75 vymyty veškeré HL. Z pohledu vlivu iontové síly byly zvoleny materiály připravené s použitím  $\text{Ca}^{2+}$  iontů v sytících roztocích při pH 7 a obou iontových silách ( $0,1 \text{ mol/dm}^3$  a  $0,01 \text{ mol/dm}^3$ ). Byla zvolena hodnota pH 7, z důvodu nejmenšího vlivu HCl přidané při úpravách pH na konečnou iontovou sílu. Byla zvažována ještě hodnota pH 5, s ohledem na možnost analýz materiálů připravených s použitím NaCl jako základního elektrolytu. Bohužel, ani při jedné hodnotě pH (5 a 7) nebyly v případě použití  $\text{Na}^+$  iontů na B75 pevně adsorbovány žádné HL (viz obr. 36), proto tyto materiály nebyly vůbec analyzovány.

Pomocí rentgenové práškové difrakce (XRD) byly zjišťovány primárně hodnoty bazálních difrakcí montmorillonitu ( $d_{001}$ ) obsaženého ve vzorku B75. Získané hodnoty byly následně porovnány s původní hodnotou původního B75, která byla získána při jeho XRD analýze (viz obr. 13), která činí  $1,47 \text{ nm}$ .

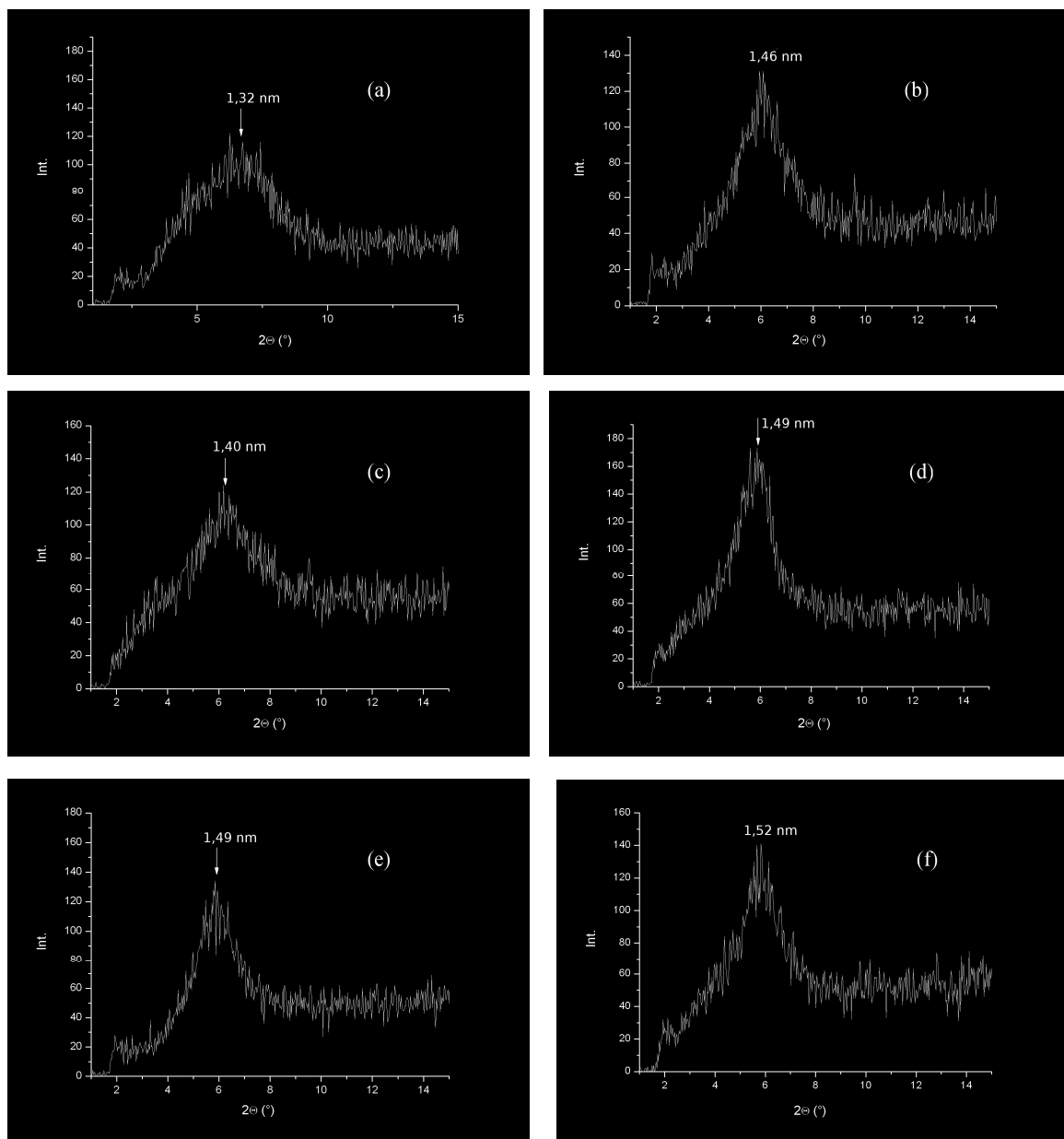
U materiálů HL-B75 připravených při pH 1 a iontové síle  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  sice zůstává na B75 adsorbováno větší množství HL v případě obou použitých kationtů, z difraktogramů těchto materiálů (obr. 38 a,b) lze však vyzorovat, že došlo k poklesu hodnot bazální difrakce  $d_{001}$ , v případě použití  $\text{Na}^+$  iontů při sycení došlo k poklesu o  $0,15 \text{ nm}$ , v případě  $\text{Ca}^{2+}$  iontů je pak pokles minimální a to  $0,01 \text{ nm}$ . V případě materiálu připraveného s  $\text{Na}^+$  ionty lze také pozorovat mírné snížení intenzity píku a jeho nepatrné rozšíření, což pravděpodobně bude souviset s mezivrstevní vodou. Pokles hodnoty bazální difrakce ( $d_{001}$ ) v případě použití  $\text{Na}^+$  iontů pravděpodobně souvisí s výměnou mezivrstevních  $\text{Ca}^{2+}$  kationtů za  $\text{H}^+$  ionty (materiály byly připraveny při nízké hodnotě pH), kdy dochází ke zvýšené výměně iontů z důvodu nízké koncentrace  $\text{Ca}^{2+}$  v roztoku. V případě použití  $\text{Ca}^{2+}$  iontů při sycení dochází nejspíš k náhradě jen nepatrného množství mezivrstevních kationtů a to z důvodu jejich relativně vysoké koncentrace v roztoku. Lze

tedy konstatovat, že z pohledu XRD zůstávají při této hodnotě pH všechny adsorbované HL na povrchu B75.

U materiálů připravených při pH 11 a iontové síle  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  (obr. 38 c,d) je situace poněkud odlišná. V případě použití  $\text{Na}^+$  iontů při syceních dochází k poklesu hodnoty bazální difrakce ( $d_{001}$ ) o  $0,07 \text{ nm}$  a intenzita pásu je opět nižší, v případě  $\text{Ca}^{2+}$  iontů dochází k nepatrnému nárůstu hodnoty bazální difrakce a to o  $0,02 \text{ nm}$  a dochází k nárůstu intenzity pásu. Změny intenzity a hodnot bazální difrakce pravděpodobně souvisejí s mezivrstevní vodou.

Dále byly zjišťovány hodnoty bazální difrakce ( $d_{001}$ ) u materiálů připravených při pH 7, kdy byly analýze podrobeny jen materiály připravené s použitím  $\text{Ca}^{2+}$  iontů a při dvou iontových silách  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  a  $0,01 \text{ mol/dm}^3$  (obr. 38 e,f). Při vyšší iontové síle dochází k nárůstu hodnoty bazální difrakce o  $0,02 \text{ nm}$ , tedy se jedná o stejný nárůst jako v případě materiálu připraveného při pH 11 a iontové síle  $0,1 \text{ mol/dm}^3$ . U materiálu připraveného při nižší iontové síle došlo k většímu nárůstu hodnoty  $d_{001}$  a to o  $0,05 \text{ nm}$ . Tyto relativně malé změny hodnot bazální difrakce pravděpodobně souvisejí s výměnou malého množství mezivrstevních kationtů, případně nárůst hodnot  $d_{001}$  může souviset se sorpcí HL, kdy některé okrajové skupiny mohou být mírně vtaženy na rozhraní mezivrsteví pomocí kationtových můstků, kdy se pak záporně nabitě části molekul HL se mohou přiblížit k záporně nabitým vrstvám montmorillonitu v B75 a mohou repulzí způsobit toto mírné roztažení mezivrsteví. Největší hodnoty bazální difrakce u materiálů HL-B75 připravených při pH 7 mohou pravděpodobně souviset s větším množstvím mezivrstevní vody.

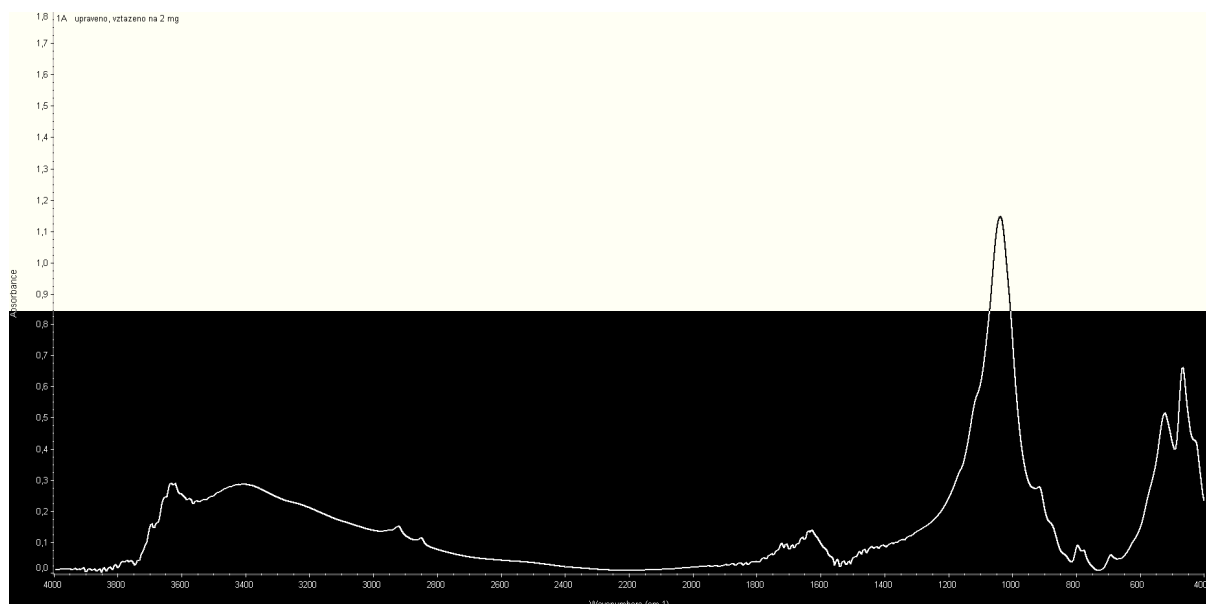
Obecně lze z XRD záznamů konstatovat, že nemůže docházet k interkalaci HL do mezivrsteví B75. Sutton a Sposito [34] prováděli modelování mezivrsteví jílu s interkalovanými HL, kdy použili model dle Schultena a Schnitzera [22] a došli k závěru, že při interkalaci HL by musely být hodnoty bazální difrakce montmorillonitu  $3,05 \text{ nm}$  při použití protonizované formy HL a  $3,33 \text{ nm}$  při použití Ca-HL. Při hodnotách bazálních difrakcí naměřených v rámci této práce s maximální zjištěnou hodnotou  $1,52 \text{ nm}$  lze tedy interkalaci vyloučit. Mírné změny hodnot  $d_{001}$ , pokles do  $0,15 \text{ nm}$  a nárůst do  $0,05 \text{ nm}$  je způsoben pravděpodobně výměnou částí mezivrstevních kationtů, mezivrstevní vody, případně slabými interakcemi s adsorbovanými HL.



**Obr. 38:** Difraktogramy vybraných materiálů na bázi HL-B75 připravených v předchozích experimentech: (a) základní elektrolyt NaCl, iontová síla 0,1 mol/dm<sup>3</sup>, pH 1; (b) základní elektrolyt CaCl<sub>2</sub>, iontová síla 0,1 mol/dm<sup>3</sup>, pH 1; (c) základní elektrolyt NaCl, iontová síla 0,1 mol/dm<sup>3</sup>, pH 11; (d) základní elektrolyt CaCl<sub>2</sub>, iontová síla 0,1 mol/dm<sup>3</sup>, pH 11; (e) základní elektrolyt CaCl<sub>2</sub>, iontová síla 0,1 mol/dm<sup>3</sup>, pH 7; (f) základní elektrolyt CaCl<sub>2</sub>, iontová síla 0,01 mol/dm<sup>3</sup>, pH 7. K naměření difraktogramů byl použit přístroj INEL CPS 120, CuKα záření.

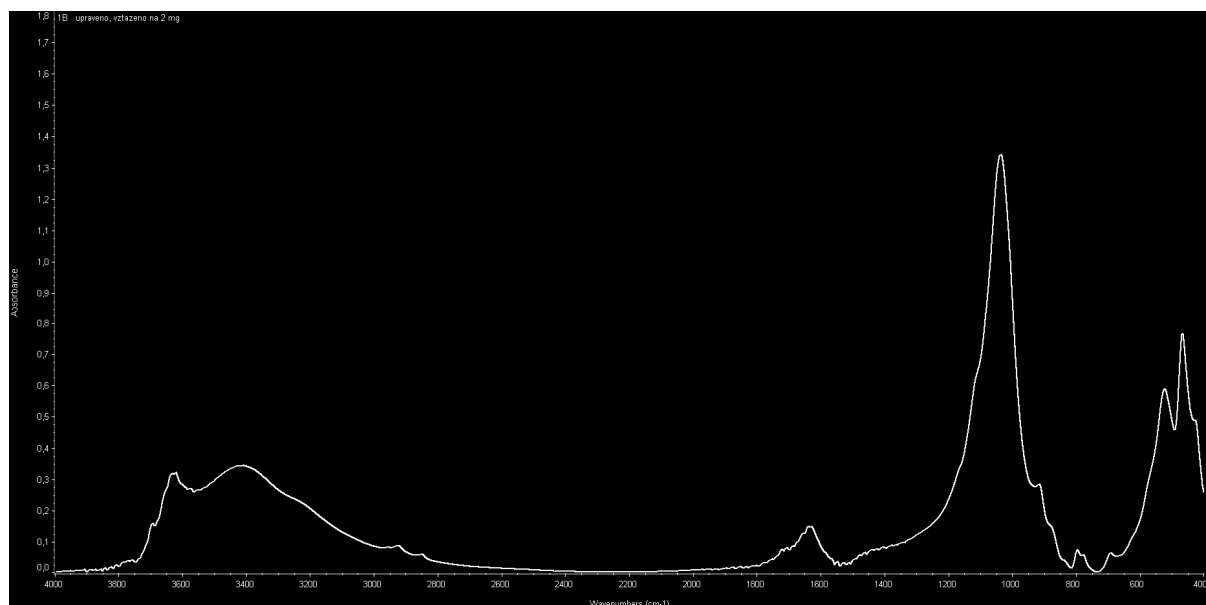
Dále byly provedeny analýzy infračervenou spektroskopií (FTIR). Obr. 14 uvádí spektrum původního B75 a obr. 17 pak spektrum čistých HL pro porovnání se spektry připravených materiálů. Z porovnání těchto dvou spekter je zřejmé, že velké množství pásů HL a B75 se překrývá.

Na obr. 39 je uvedeno spektrum materiálu připraveného při pH 1, iontové síle  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  a s použitím  $\text{Na}^+$  iontů s sytících roztocích. Oproti čistému B75 zde dochází k nárůstu absorbancí pásů -OH vibrací, který je způsoben sorpcí HL. Projevují se zde také pásy kolem  $2920 \text{ cm}^{-1}$  a  $2850 \text{ cm}^{-1}$ , které náležejí vibračním skupin -CH<sub>2</sub>- a -CH<sub>3</sub> v alifatických řetězcích HL adsorbovaných na B75. Dochází rovněž k nárůstu absorbance pásu kolem  $1640 \text{ cm}^{-1}$ , což ukazuje na nárůst množství volné vody. Dochází také k vymizení pásu náležejícího uhličitanům ( $1430 \text{ cm}^{-1}$ ), které jsou při nízkém pH z materiálu odstraněny. Naopak dochází k nárůstu absorbance u pásu  $1035 \text{ cm}^{-1}$ , což indikuje změny v Si-O vazbách, a rovněž dochází k nárůstu absorbance u pásů kolem  $470 \text{ cm}^{-1}$  náležejících vazbám Si-O-Al a Si-O-Si. Na adsorpci HL lze tedy usuzovat především ze zvýšení absorbancí v oblastech  $3700 - 2800 \text{ cm}^{-1}$  a také  $1800 - 400 \text{ cm}^{-1}$ , neboť v těchto oblastech se pásy HL a B75 nejvíce překrývají a také z výskytu pásů  $2920 \text{ cm}^{-1}$  a  $2850 \text{ cm}^{-1}$ , které se ve spektru B75 nevyskytují.



**Obr. 39:** FTIR spektrum materiálu HL-B75 připraveného při pH 1, iontové síle  $0,1 \text{ mol/dm}^3$ , se základním elektrolytem NaCl.

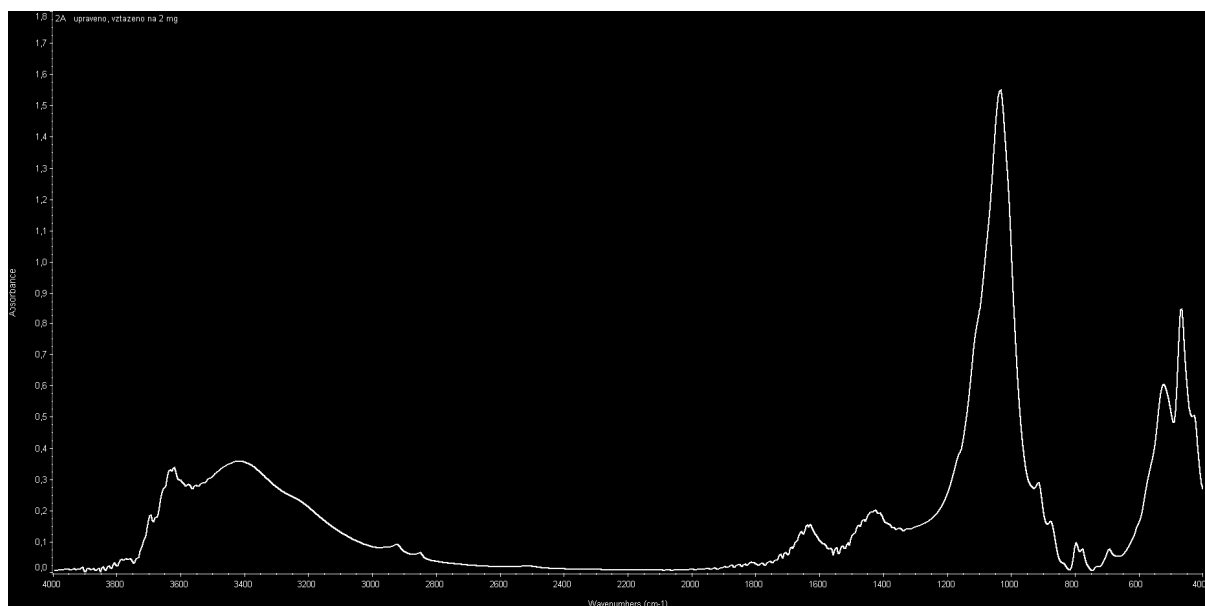
Při pH 1, iontové síle  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  a použití  $\text{Ca}^{2+}$  iontů v sytících roztocích (obr. 40) byly ve spektru materiálu pozorovány podobné změny jako v případě použití  $\text{Na}^+$  iontů. Nárůst absorpce je však větší, což souvisí pravděpodobně s vyšším adsorbovaným množstvím HL. Rovněž se ve spektru nevyskytuje pás uhličitánů na  $1430 \text{ cm}^{-1}$ .



**Obr. 40:** FTIR spektrum materiálu HL-B75 připraveného při pH 1, iontové síle  $0,1 \text{ mol/dm}^3$ , se základním elektrolytem  $\text{CaCl}_2$ .

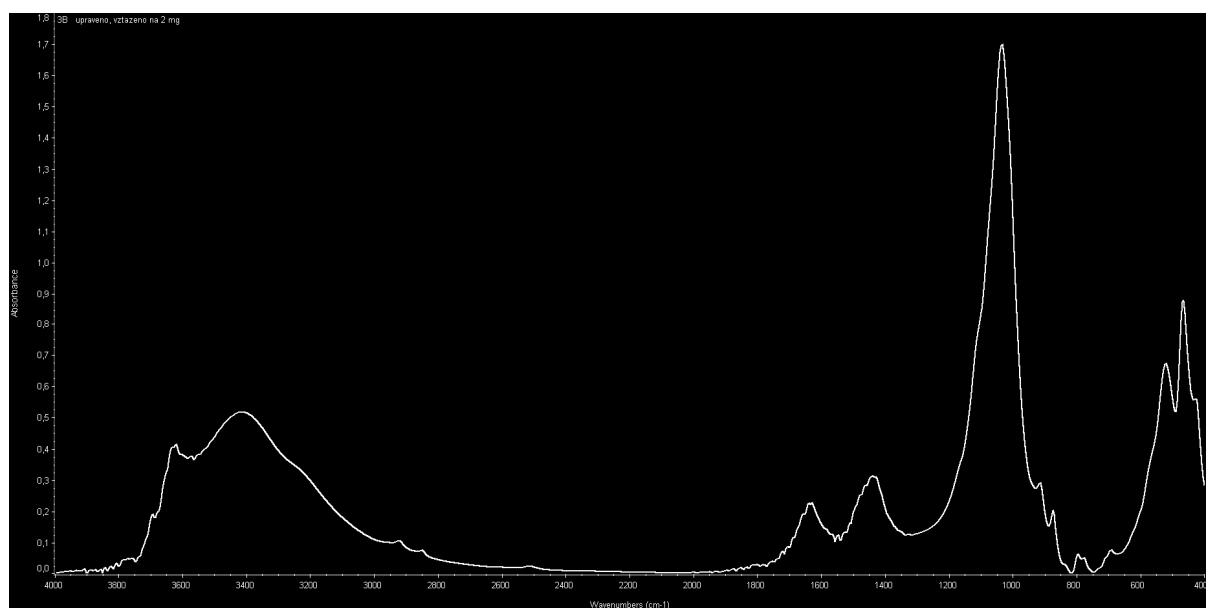
Dalšími materiály HL-B75 podrobenými FTIR analýze byly ty, jež byly připraveny při pH 11, iontové síle  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  a s  $\text{Na}^+$ , resp.  $\text{Ca}^{2+}$  ionty v sytících roztocích. Spektrum materiálu připraveného s  $\text{Na}^+$  ionty ukazuje obr. 41, s  $\text{Ca}^{2+}$  ionty pak obr. 42. Je vidět, že při tomto pH dochází opět k nárůstu intenzit oproti původnímu B75 v rozmezích vlnočtů  $3700 - 2800 \text{ cm}^{-1}$  a  $1800 - 400 \text{ cm}^{-1}$ . Tyto nárůsty souvisejí s adsorpcí HL, které v těchto oblastech vykazují silné absorpční pásy ( $3700 - 3000 \text{ cm}^{-1}$  – a to  $-\text{OH}$  v karboxylových skupinách a fenolech,  $1580 \text{ cm}^{-1}$  –  $\text{C}=\text{O}$  v karboxylových skupinách). Při použití  $\text{Ca}^{2+}$  iontů jsou absorbance opět vyšší než při použití  $\text{Na}^+$  iontů. Oproti materiálům připraveným při pH 1 jsou absorbance vyšší v případě obou kationtů. Toto je zajímavé, především z pohledu adsorbovaného množství HL. Při použití  $\text{Na}^+$  iontů totiž bylo při pH 11 adsorbováno na B75 mnohem menší množství HL než při pH 1, při použití  $\text{Ca}^{2+}$  iontů v sytících roztocích pak bylo adsorbované množství HL srovnatelné. Vyšší

absorbance vykazují obě výše zmiňované oblasti, k velkému nárůstu absorbance dochází hlavně u pásu na  $1035\text{ cm}^{-1}$ , který náleží Si-O vazbám v B75. Tyto změny absorbancí ukazují na strukturní změny B75 při vysokých hodnotách pH, které následně zlepšují vazbu HL-B75, jak bylo diskutováno v předchozích statích. Nárůst absorbance pásu  $3420\text{ cm}^{-1}$  ukazuje rovněž na nárůst obsahu vody v materiálu, zvláště patrný je tento nárůst absorbance u materiálu připraveného s použitím  $\text{Ca}^{2+}$  iontů. Rovněž lze u obou materiálů připravených při pH 11 sledovat pás při  $1430\text{ cm}^{-1}$ , který náleží uhličitanům. Při této hodnotě pH tedy nejsou uhličitaný z materiálů odstraněny, jako tomu bylo při nízkých hodnotách pH. V případě materiálu HL-B75 připraveného s  $\text{Ca}^{2+}$  ionty při pH 11 a iontové síle  $0,1\text{ mol/dm}^3$  je absorbance pásu při  $1430\text{ cm}^{-1}$  vyšší, než v případě materiálu připraveného za stejných podmínek ale s  $\text{Na}^+$  ionty o 0,1 jednotky. Vysvětlením může být interakce  $\text{Ca}^{2+}$  kationtů se zbytkovým  $\text{CO}_2$  ve vodě v zásaditém prostředí, kdy se může formovat velmi malé množství nerozpustných uhličitanů. Nárůst absorbance se jeví vizuálně větší, protože zároveň došlo ke zúžení pásu na  $1035\text{ cm}^{-1}$  což indikuje změny v Si-O vazbách při adsorpci HL.



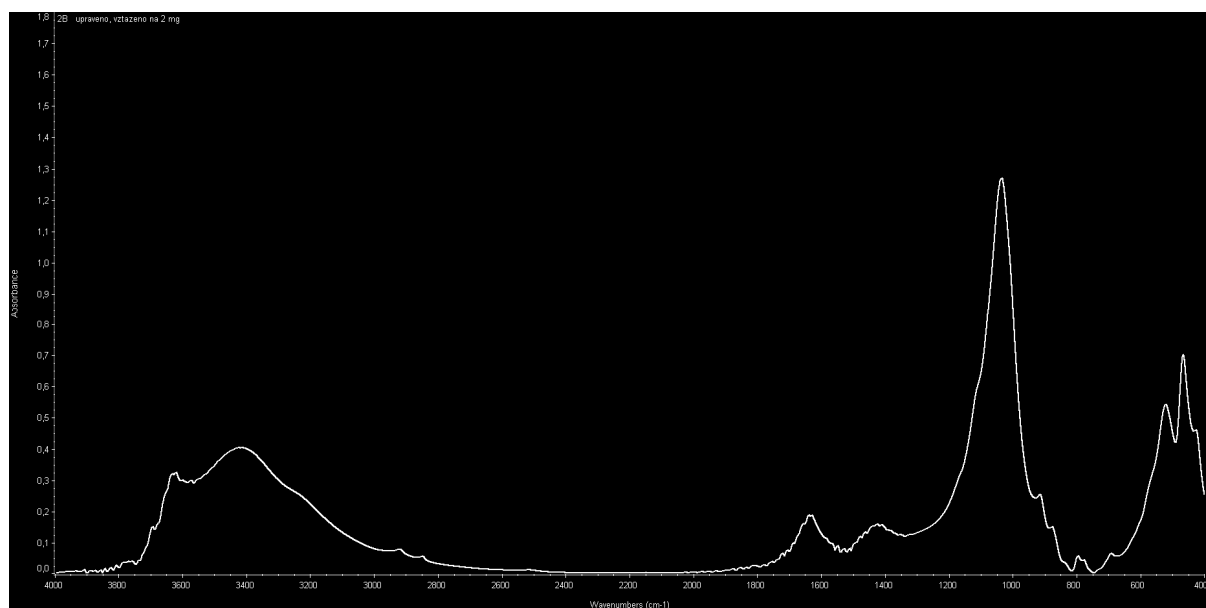
**Obr. 41:** FTIR spektrum materiálu HL-B75 připraveného při pH 11, iontové síle  $0,1\text{ mol/dm}^3$ , se základním elektrolytem NaCl.



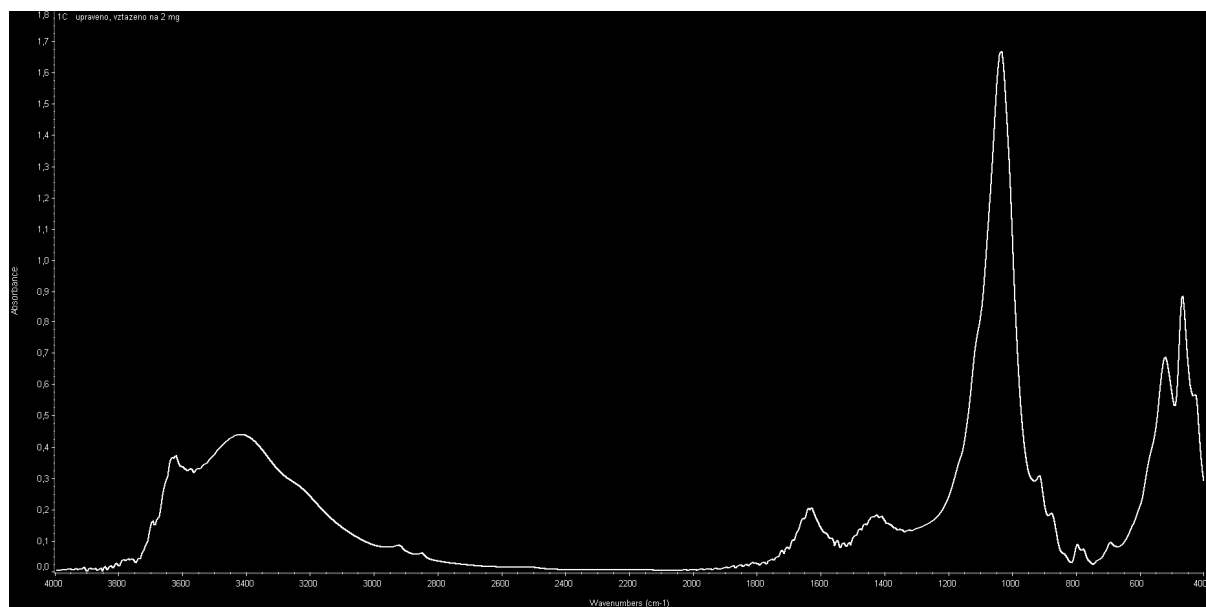


**Obr. 42:** FTIR spektrum materiálu HL-B75 připraveného při pH 11, iontové síle  $0,1 \text{ mol/dm}^3$ , se základním elektrolytem  $\text{CaCl}_2$ .

Obr. 43 a 44 zobrazují FTIR spektra materiálů HL-B75 připravených při pH 7, v přítomnosti  $\text{Ca}^{2+}$  iontů při syceních a při iontových silách  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  a  $0,01 \text{ mol/dm}^3$ . Je evidentní, že spektra jsou opět totožná jak z hlediska umístění pásů, tak ale také z pohledu absorbancí. Opět dochází k nárůstu absorbancí vzhledem k původnímu B75. Rozdíly v absorbancích se vyskytují jen u pásů  $1035 \text{ cm}^{-1}$ ,  $520 \text{ cm}^{-1}$  a  $470 \text{ cm}^{-1}$ , které odpovídají Si-O, Si-O-Si a Si-O-Al vazbám v B75, kdy při nižší iontové síle jsou absorbance vyšší i přes mírně nižší obsah HL. Tento rozdíl absorbancí pravděpodobně bude souviset s mechanismem vazby přes kationtové  $\text{Ca}^{2+}$  můstky. Při vyšší iontové síle je pravděpodobnější vazba molekuly HL na povrch B75 přes více funkčních skupin, kdy sterickým efektem může být tlumena vibrace zmíněných vazeb. Při nižší iontové síle se HL váže přes méně funkčních skupin, čímž je zmíněný sterický efekt menší a vibrace se tak mohou projevit vyšší absorbancí.



**Obr. 43:** FTIR spektrum materiálu HL-B75 připraveného při pH 7, iontové síle  $0,1 \text{ mol/dm}^3$ , se základním elektrolytem  $\text{CaCl}_2$ .



**Obr. 44:** FTIR spektrum materiálu HL-B75 připraveného při pH 7, iontové síle  $0,01 \text{ mol/dm}^3$ , se základním elektrolytem  $\text{CaCl}_2$ .

Obecně lze konstatovat, že dochází ke změnám absorbancí u všech materiálů na bázi HL-B75, k významnějším posunům pásů však nedochází. U všech materiálů HL-B75 dochází k nárůstu absorbancí, primárně v pásech  $3700\text{ cm}^{-1} - 2800\text{ cm}^{-1}$  a  $1800\text{ cm}^{-1} - 400\text{ cm}^{-1}$ , což je způsobeno adsorpcí HL, které vykazují v těchto pásech rovněž vyšší absorbance. Na sorpci HL lze rovněž usuzovat z přítomnosti pásů  $2920\text{ cm}^{-1}$  a  $2850\text{ cm}^{-1}$ , které náležejí vibračním skupin  $-\text{CH}_2-$  a  $-\text{CH}_3$  v alifatických uhlovodících. Tyto pásy se vyskytují samozřejmě ve spektru původních HL (obr. 17), dále pak ve všech spektrech připravených materiálů HL-B75 (obr. 39 – 44). Ve spektru původního B75 (obr. 14) se tyto pásy nevyskytují, tedy neobsahuje žádné významné množství organického materiálu.

Z analýz práškovou rentgenovou difrakcí a infračervenou spektroskopií lze tedy konstatovat, že dochází pouze k adsorpci HL na povrch vzorku B75, k interkalaci organického materiálu do mezivrstev nedochází. Změny hodnot bazálních difrakcí montmorillonitu v B75 lze přisuzovat především výměně mezivrstevního materiálu, tedy kationtů, a především změnám obsahu mezivrstevní vody.

## 5.2 Interakce HL a B75 s olovnatými kationty

V této části bude diskutována problematika interakce olovnatých kationtů s původním vzorkem B75, s původními HL a následně také společný vliv B75 a HL na sorpci  $\text{Pb}^{2+}$ . Olovnaté ionty byly vybrány jako typický zástupce těžkých kovů. První část je věnována sorpci  $\text{Pb}^{2+}$  na původní B75, při pH 5, čímž bude stanoveno maximální absorbovatelné množství  $\text{Pb}^{2+}$  na B75. Sorpci  $\text{Pb}^{2+}$  na jíly se zabývá řada publikací [2, 7, 8, 52], proto je zde bude uvedena jen základní charakteristika použitého B75 z pohledu sorpce  $\text{Pb}^{2+}$  iontů. Druhá část je věnována sorpci  $\text{Pb}^{2+}$  iontů na čisté HL, opět při pH 5. Hodnota pH 5 byla zvolena z důvodu, že při této hodnotě pH ještě nedochází ke srážení olovnatých iontů jako hydratovaného oxidu [7, 49, 50].

Stěžejní částí této stati je zjišťování vlivů na souběžnou interakci  $\text{Pb}^{2+}$ , HL a B75 a také vlivu HL na trvalé odstranění  $\text{Pb}^{2+}$  z vodného prostředí. Vzhledem ke zjištěné závislosti sorpce HL na B75 byla i zde zvolena k základnímu experimentu iontová síla  $0,1\text{ mol/dm}^3$ . Nejdříve byla sestavena sorpční křivka pro souběžnou adsorpci HL a  $\text{Pb}^{2+}$

iontů na B75, při pH 5 a iontové síle 0,1 mol/dm<sup>3</sup>. Tento experiment je uveden ve třetí části.

V předchozí stati byla předpokládána tvorba vyšších vrstev HL na již pokrytém povrchu B75 v přítomnosti bivalentních kationtů, proto se čtvrtá část zabývá vlivem hodnoty pH na adsorpci Pb<sup>2+</sup> na B75 v přítomnosti HL ve více sytících krocích, kde by měl být zjištěn vliv tvorby vyšších vrstev HL na zachycené, příp. i pevně deponované množství Pb<sup>2+</sup> iontů i HL. Opět zde byla použita iontová síla 0,1 mol/dm<sup>3</sup> pomocí NaCl. Pátá část této kapitoly pak pojednává o vlivu iontové síly při různých hodnotách pH na adsorbované/desorbované množství Pb<sup>2+</sup> iontů na B75 v přítomnosti HL.

Časové závislosti adsorpce v systému Pb-HL/B75 nebyly v rámci této práce zkoumány, lze vycházet z poznatků minulé kapitoly, kde byl proveden experiment na stanovení časové závislosti adsorpce HL v přítomnosti monovalentních a bivalentních kationtů. Přítomnost bivalentních olovnatých kationtů v roztoku pak indikuje průběh časové závislosti podobný jako v případě použití jiných bivalentních kationtů, např. Ca<sup>2+</sup>.

Všechny experimenty probíhaly za laboratorní teploty.

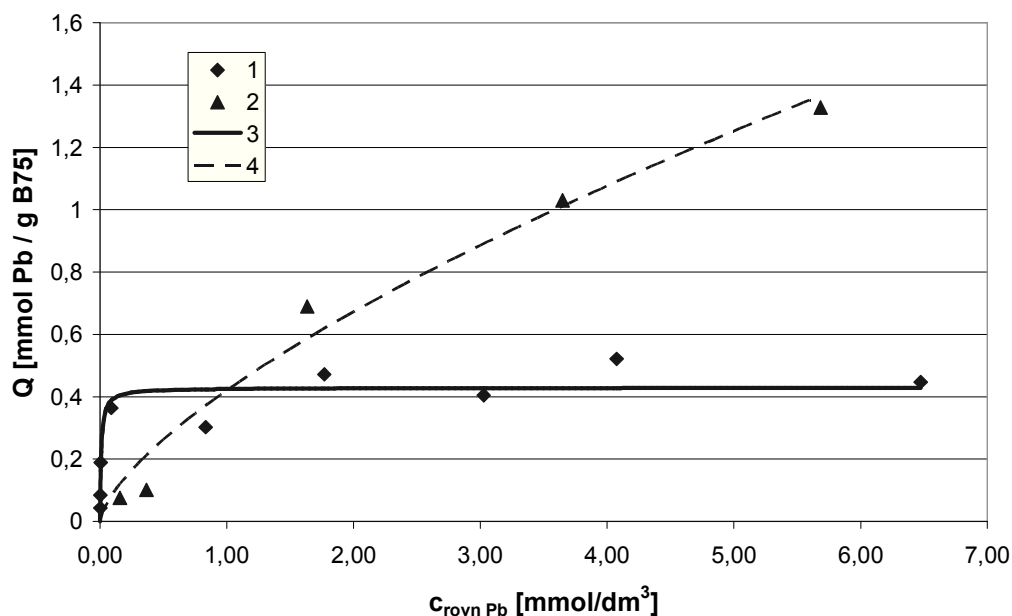
### 5.2.1 Adsorpce Pb<sup>2+</sup> iontů na B75

Obr. 45 ukazuje experimentální body a průběhy izoterem proložených těmito body jak pro experiment bez úpravy iontové síly (Langmuirova izoterma), tak pro experiment s upravenou iontovou silou na 0,1 mol/dm<sup>3</sup>. Při sorpci Pb-B75 probíhající bez úpravy iontové síly je pro Langmuirovu izotermu koeficient korelace  $R^2 = 0,9859$  a suma reziduálních čtverců 0,029 a pro Freundlichovu izotermu je koeficient korelace  $R^2 = 0,802$  a suma reziduálních čtverců 0,040. Langmuirova izoterma byla uvažována ve tvaru  $a = a_m \cdot b \cdot c / (1 + b \cdot c)$  a Freundlichova izoterma ve tvaru  $a = k \cdot c^{1/n}$ . Ze zjištěných hodnot koeficientů korelace a sum reziduálních čtverců je zřejmé, že naměřeným datům odpovídá spíše model Langmuirovy izotermy a lze tedy definovat maximální absorbovatelné množství Pb<sup>2+</sup> iontů, které v tomto případě představuje 0,428 mmol Pb<sup>2+</sup>/g B75, tj. 88,68 mg Pb<sup>2+</sup>/g B75. Tato hodnota odpovídá 0,856 meq/g B75, a je tedy vyšší než CEC vzorku B75 (0,56 meq/g B75). Toto může být způsobeno tvorbou hydroxykomplexů Pb<sup>2+</sup> při jeho vyšších koncentracích. Jak bude

diskutováno dále v této kapitole,  $\text{Pb}^{2+}$  kationty mohou reagovat s  $\text{OH}^-$  anionty vniklými reakcí vyměněných  $\text{Ca}^{2+}$  a  $\text{Na}^+$  kationtů z B75 s molekulami vody. Tyto vzniklé komplexy mohou pomocí dalších koordinačně-kovalentních vazeb na atomy kyslíku tvořit zřetězené útvary, kdy kyslíkový atom vystupuje jako můstek mezi dvěma atomy Pb. Rozněž se může projevovat hydrolýza  $\text{Pb}^{2+}$ , kdy opět vznikají částice obsahující kyslík s volnými elektronovými páry.

Dále byl proveden experiment, kdy byla u jednotlivých experimentálních bodů upravena hodnota iontové síly pomocí NaCl na  $0,1 \text{ mol/dm}^3$ . Freundlichova izoterma ( $R^2 = 0,9689$ ) je také zobrazena v grafu na obr. 45. Je zde vidět, že při nízkých koncentracích olovnatých iontů (do  $0,5 \text{ mmol/dm}^3$ ) dochází k poklesu adsorbovaného množství  $\text{Pb}^{2+}$  v přítomnosti  $\text{Na}^+$  iontů (při vyšší iontové síle) oproti stavu bez přidání  $\text{Na}^+$  iontů. Takovéto chování popisuje např. Xu a kol. [7], uvádějí, že ionty alkalických kovů mohou ovlivňovat sorpci  $\text{Pb}^{2+}$  tím, že se naváží na některá vazebná místa bentonitu a tím je znepřístupní pro  $\text{Pb}^{2+}$ . S rostoucí koncentrací  $\text{Na}^+$  iontů (rostoucí iontovou silou) roste množství takto obsazených vazebných míst  $\text{Na}^+$  ionty a klesá adsorbované množství  $\text{Pb}^{2+}$ . Při vyšších koncentracích olovnatých iontů však při vyšší iontové síle byl sledován nárůst adsorbovaného množství  $\text{Pb}^{2+}$ , a to tak, že čím vyšší je koncentrace  $\text{Pb}^{2+}$  iontů, tím je větší také rozdíl v adsorbovaném množství. Tento jev v literatuře popisován není, např. Xu a kol. [7] uvádějí maximální jimi použitou rovnovážnou koncentraci  $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ , nezabývali se tedy tak vysokými koncentracemi a navíc upravovali iontovou sílu pomocí  $\text{NaNO}_3$ . Nárůst adsorbovaného množství  $\text{Pb}^{2+}$  iontů pravděpodobně souvisí s  $\text{Cl}^-$  anionty, které byly do roztoku vneseny při úpravě iontové síly chloridem sodným.  $\text{Cl}^-$  tvoří s olovnatými ionty řadu sloučenin, nejen nerozpustný  $\text{PbCl}_2$ . Především je to řada komplexních částic, např.  $[\text{PbCl}]^+$ ,  $[\text{PbCl}_3]^-$  ad., jak uvádí Kulveitová [49], která dále také ve své práci uvádí, že při koncentraci  $\text{Cl}^-$  iontů  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  v roztoku převažují komplexní částice  $[\text{PbCl}]^+$  (cca 65 %), následované volnými  $\text{Pb}^{2+}$  ionty (cca 29 %). Podíl nerozpustného  $\text{PbCl}_2$  je tedy velmi malý a nemůže sledovaným způsobem ovlivnit adsorbované množství olovnatých iontů. Navíc při přípravě sytícího roztoku byl  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  rozpuštěn v roztoku NaCl o koncentraci  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  a přitom nebyl sledován vznik žádného zákalu (sraženiny), což také podporuje závěr, že množství, a tím i vliv vznikajícího  $\text{PbCl}_2$  je zanedbatelný. Převládající komplexní ionty  $[\text{PbCl}]^+$  mohou výraznou měrou zlepšit adsorbované množství olova, primárně při vyšších koncentracích  $\text{Pb}^{2+}$ , kdy mohou zprostředkovávat tvorbu zřetězených útvarů obsahujících  $\text{Pb}^{2+}$  a

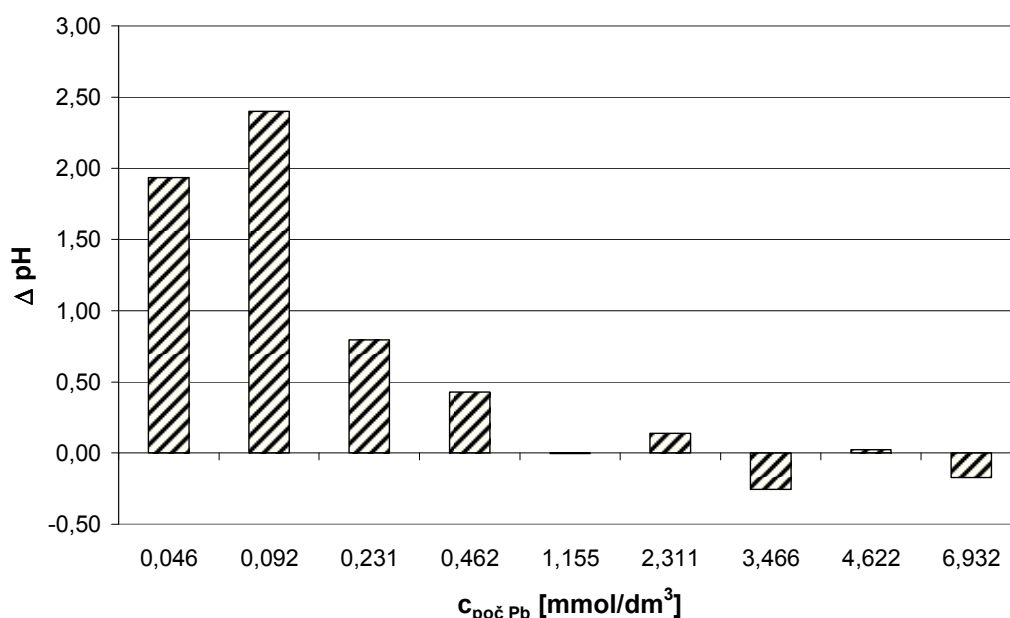
$[\text{PbCl}]^+$ , jelikož ionty  $\text{Cl}^-$  mají více volných elektronových párů a mohou tak zprostředkovávat tvorbu těchto zřetězených útvarů pomocí koordinačně-kovalentních vazeb. Tímto se dá vysvětlit také nárůst rozdílů adsorbovaného množství s rostoucí koncentrací  $\text{Pb}^{2+}$  iontů, kdy při nižších koncentracích se zřetězené útvary budou tvořit méně z důvodu nedostatku již zmíněných  $\text{Pb}^{2+}$  iontů.



**Obr. 45:** Adsorpční izotermy Pb-B75 bez úpravy iontové síly a s úpravou iontové síly na hodnotu  $0,1 \text{ mol/dm}^3$ , při pH 5.  $V/m \text{ } 1000 \text{ cm}^3/\text{g B75}$ . 1 – experimentální body bez úpravy iontové síly; 2 – experimentální body s úpravou iontové síly na  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  pomocí NaCl; 3 – izoterma adsorpce bez úpravy iontové síly, 4 – izoterma adsorpce s úpravou iontové síly na  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  pomocí NaCl

Obr. 46 znázorňuje změny hodnot pH v průběhu ustavování rovnováhy u jednotlivých experimentálních bodů bez úpravy iontové síly. Hodnota  $\Delta \text{pH}$  odpovídá rozdílu hodnoty pH naměřené u fugátu po sycení a hodnoty, na níž byly směsi upraveny před třepáním (hodnota pH 5). Z grafu lze zjistit, že změny jsou závislé na počáteční koncentraci  $\text{Pb}^{2+}$  iontů. Při nízkých koncentracích  $\text{Pb}^{2+}$  je nárůst hodnoty pH velmi výrazný, až o 2,5 jednotky. S rostoucí koncentrací  $\text{Pb}^{2+}$  jsou změny pH menší a už od koncentrace cca  $0,5 \text{ mmol/l}$  jsou změny pH v rozmezí do 0,5 jednotky. Tyto změny pravděpodobně

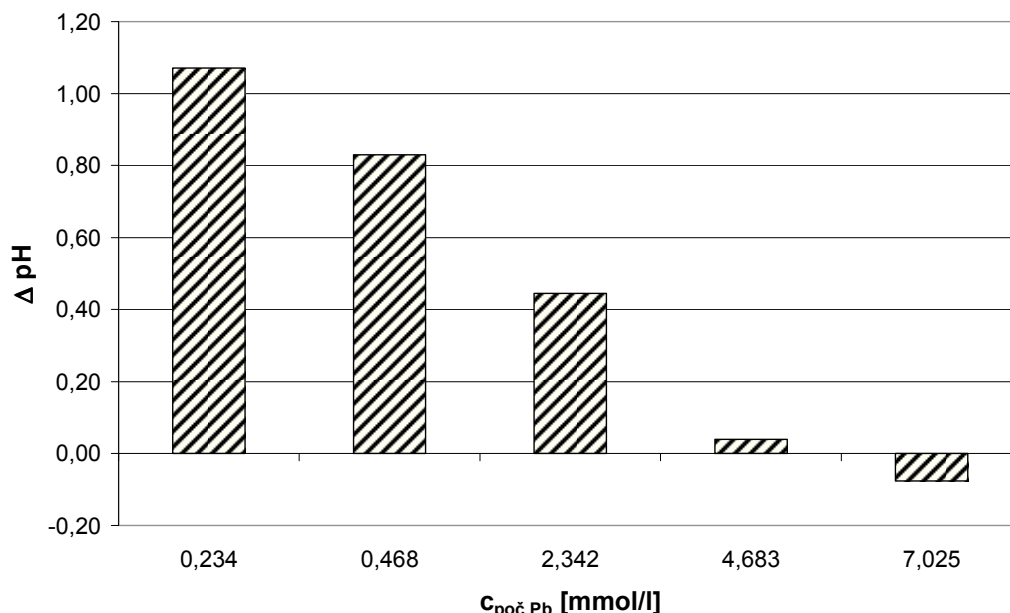
souvisejí s vlivem vyměněných kationtů, kdy tyto reagují s molekulami  $\text{H}_2\text{O}$  za vzniku  $\text{OH}^-$ . Při nízkých koncentracích olovnatých iontů je vliv uvolněných  $\text{Ca}^{2+}$  a  $\text{Na}^+$  iontů z B75 značný a vede k výraznému zvýšení hodnoty pH. Při vyšších koncentracích olovnatých iontů zůstává v roztoku část  $\text{Pb}^{2+}$  iontů, které nárůst hodnoty pH tlumí, pravděpodobně i tvorbou komplexů se vnikajícími  $\text{OH}^-$  ionty. Jak uvádí Kulveitová [49] ve své práci,  $\text{Pb}^{2+}$  v přítomnosti  $\text{OH}^-$  aniontů tvoří řadu komplexních částic, např.  $[\text{PbOH}]^+$ ,  $[\text{Pb}(\text{OH})_3]^-$ ,  $[\text{Pb}_2(\text{OH})]^{3+}$  ad. Takto vázané  $\text{OH}^-$  ionty již nezvyšují hodnotu pH a tato hodnota je tak nižší, než v přítomnosti menších rovnovážných koncentrací  $\text{Pb}^{2+}$  iontů.



**Obr. 46:** Změny hodnot pH v průběhu ustavování rovnováhy pro adsorpční izotermu Pb-B75 bez úpravy iontové síly. Hodnota  $\Delta \text{pH}$  odpovídá rozdílu hodnoty pH fugátů po sycení a hodnoty pH na níž byly jednotlivé směsi upraveny před sycením (pH 5).

Obr. 47 uvádí změny hodnot pH u experimentu s upravenou hodnotou iontové síly. Porovnáním s grafem na obr. 46, který uvádí změny hodnot pH bez úpravy iontové síly, lze vyvodit, že při vyšší iontové síle jsou změny pH větší. Např. při počáteční koncentraci  $\text{Pb}^{2+}$  iontů  $0,23 \text{ mmol/dm}^3$  je hodnota změny pH u směsi bez úpravy iontové síly cca 0,8 jednotky, u směsi s úpravou hodnoty iontové síly pak cca 1,1 jednotky. Stejný závěr platí

i pro body s počátečními koncentracemi  $0,46 \text{ mmol/dm}^3$ ,  $2,3 \text{ mmol/dm}^3$ ,  $4,6 \text{ mmol/dm}^3$  a  $7 \text{ mmol/dm}^3$ . Tyto změny budou pravděpodobně opět souviset s přítomností  $\text{Cl}^-$  iontů, kdy  $\text{Pb}^{2+}$  vázaný v komplexech s  $\text{Cl}^-$  již nebude interagovat s  $\text{OH}^-$  ionty, které vznikají reakcí z B75 uvolněnými kationty  $\text{Ca}^{2+}$ , příp.  $\text{Na}^+$  a molekulami vody.



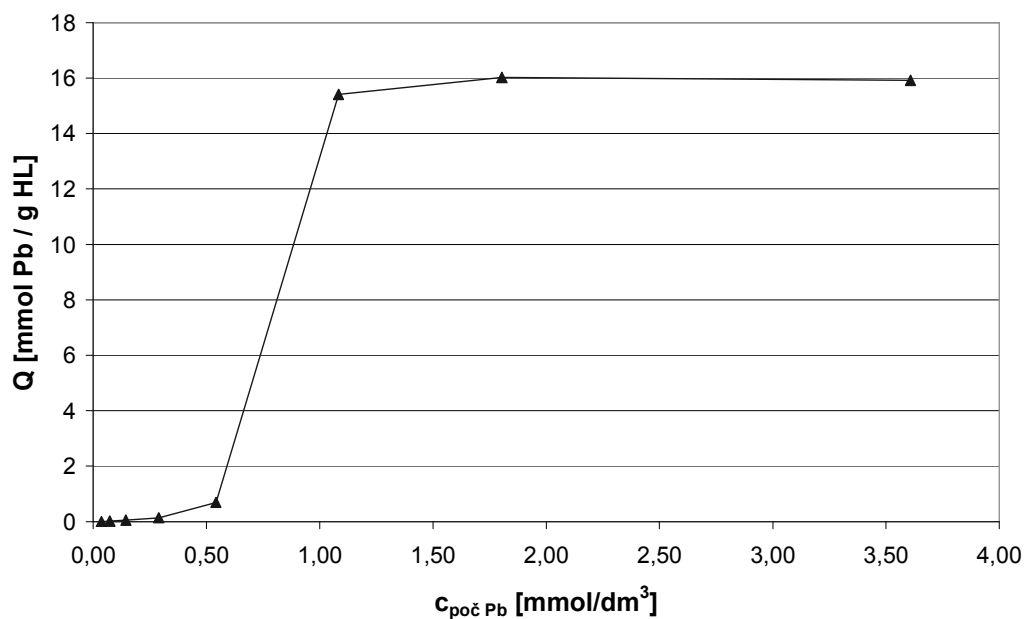
**Obr. 47:** Změny hodnot pH v průběhu ustavování rovnováhy pro adsorpční izotermu Pb-B75 s upravenou iontovou silou na  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  pomocí NaCl. Hodnota  $\Delta \text{pH}$  odpovídá rozdílu hodnoty pH fugátů po sycení a hodnoty pH na níž byly jednotlivé směsi upraveny před sycením (pH 5).

Bylo tedy zjištěno, že bez úpravy iontové síly a při hodnotě pH 5 lze na vzorek B75 adsorbovat  $0,428 \text{ mmol Pb}^{2+}/\text{g B75}$ . V případě úpravy iontové síly byl použit NaCl. Při nižších koncentracích  $\text{Pb}^{2+}$  iontů dochází s rostoucí iontovou silou k poklesu adsorbovaného množství  $\text{Pb}^{2+}$  iontů. S rostoucí koncentrací olovnatých iontů však dochází ke změně, kdy při vyšší iontové síle je adsorbované množství  $\text{Pb}^{2+}$  iontů vyšší, než při nižší iontové síle (až  $1,3 \text{ mmol Pb}^{2+}/\text{g B75}$ ). Tento jev je pravděpodobně způsoben vznikem komplexů  $[\text{PbCl}]^+$  v přítomnosti chloridových iontů a případnou tvorbou řetězených útvarů s dalšími volnými  $\text{Pb}^{2+}$  ionty. Při ustavování rovnováhy dochází ke změnám hodnot pH, kdy při nízkých koncentracích jsou tyto změny velké a s rostoucí počáteční koncentrací se zmenšují.

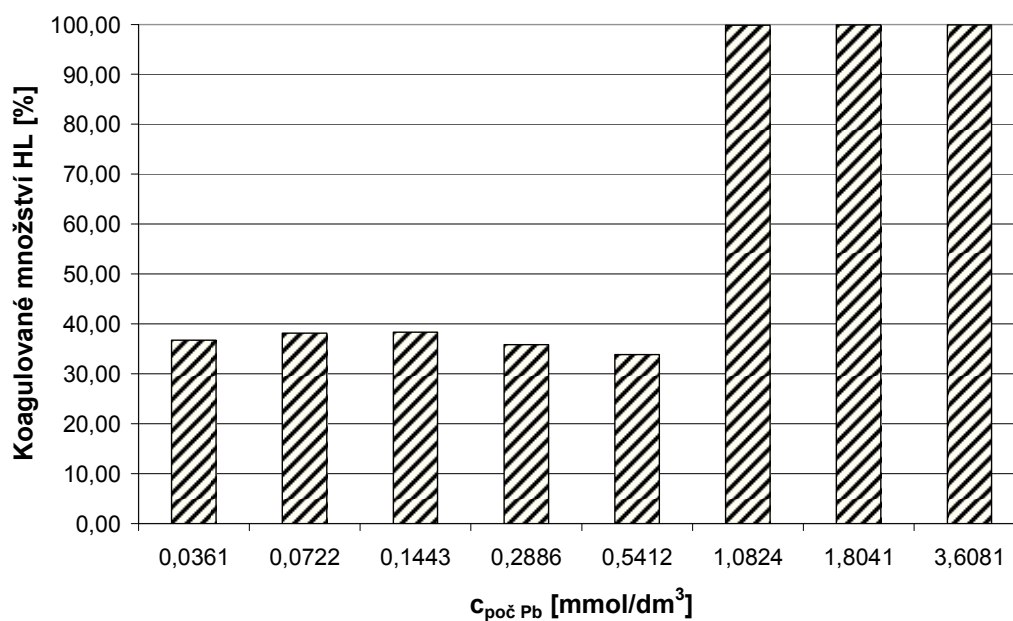


## 5.2.2 Adsorpce $\text{Pb}^{2+}$ iontů na HL

Na obr. 48 je uveden průběh adsorbovaného množství olovnatých iontů na HL bez úpravy iontové síly. Závislost je uvedena na počáteční koncentraci  $\text{Pb}^{2+}$  iontů. Nejedná se o adsorpční izotermu, bohužel chování HL neodpovídá žádné modelové izotermě. Z obr. 48 je vidět, že zachycené množství olovnatých iontů velmi závisí na počáteční koncentraci těchto iontů, kdy do počáteční koncentrace  $0,54 \text{ mmol/dm}^3$  dochází jen k nepatrné adsorpci  $\text{Pb}^{2+}$  iontů na HL. Následně dochází k prudkému nárůstu zachyceného množství olovnatých iontů. Od počáteční koncentrace  $\text{Pb}^{2+}$  iontů  $1 \text{ mmol/dm}^3$  výše, je již zachycené množství  $\text{Pb}^{2+}$  na HL téměř konstantní (cca  $16 \text{ mmol Pb}^{2+}/\text{g HL}$ ). Zmiňovaný skok v zachyceném množství olovnatých iontů pravděpodobně způsobuje nedostatečná koncentrace těchto iontů k vytvoření většího množství agregátu HL-Pb, jehož pomalý vznik byl sledován při interakci  $\text{Pb}^{2+}$  iontů s HL. Na tento fakt lze usuzovat také z grafu na obr. 49, který uvádí odstředěním odstraněná množství HL (množství agregátu Pb-HL, který koaguloval). I zde se totiž projevuje trend, kdy do počáteční koncentrace  $\text{Pb}^{2+}$   $0,54 \text{ mmol/dm}^3$  je koagulované množství HL do 40 % původní navážky HL. Při počáteční koncentraci  $\text{Pb}^{2+}$   $1 \text{ mmol/dm}^3$  dochází ke skoku v koagulovaném množství HL (při této počáteční koncentraci došlo rovněž ke skoku v zachyceném množství  $\text{Pb}^{2+}$  iontů), kdy bylo odstředěním odstraněno téměř 100 % HL ve formě agregátu. Zachycené množství  $\text{Pb}^{2+}$  při jeho vyšších koncentracích je relativně vysoké ( $16 \text{ mmol Pb}^{2+}/\text{g HL}$ ). To může souviset se vznikem agregátu Pb-HL, kdy část  $\text{Pb}^{2+}$  iontů je vázána na kyselé skupinách HL. Další  $\text{Pb}^{2+}$  ionty pak mohou tvořit kordinačně-kovalentní vazby s volnými elektronovými páry na atomech kyslíku přítomných v molekulách HL. Tím lze vysvětlit i větší množství koagulátu Pb-HL při vyšších koncentracích  $\text{Pb}^{2+}$ , kdy koordinačně-kovalentní vazby zvyšují stabilitu koagulátu.

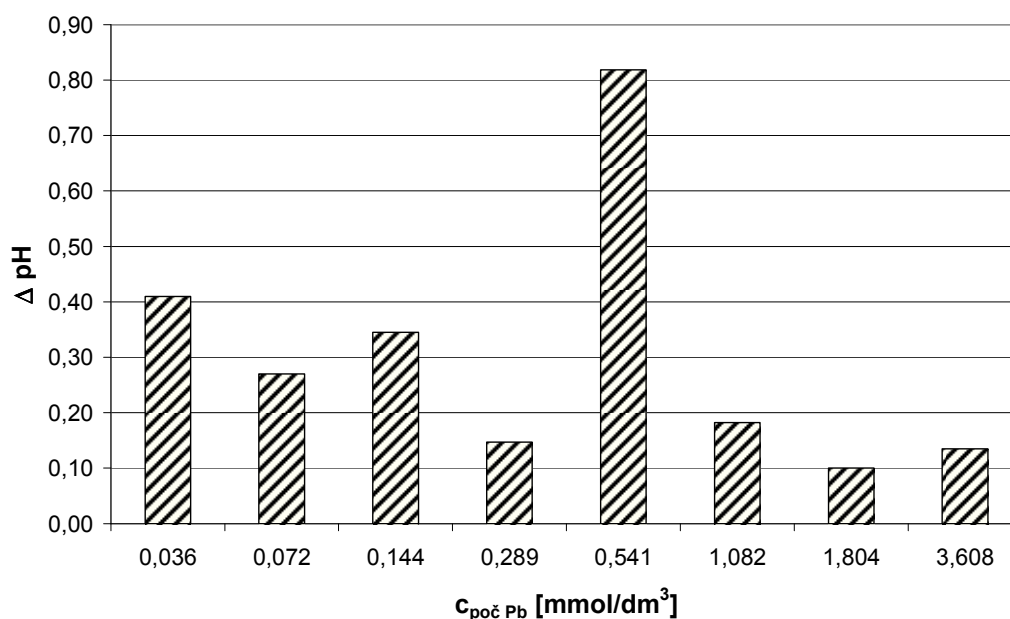


**Obr. 48:** Zachycené množství  $\text{Pb}^{2+}$ , Pb-HL bez úpravy iontové síly při pH 5. V/m 2000  $\text{cm}^3/\text{g}$  HL.



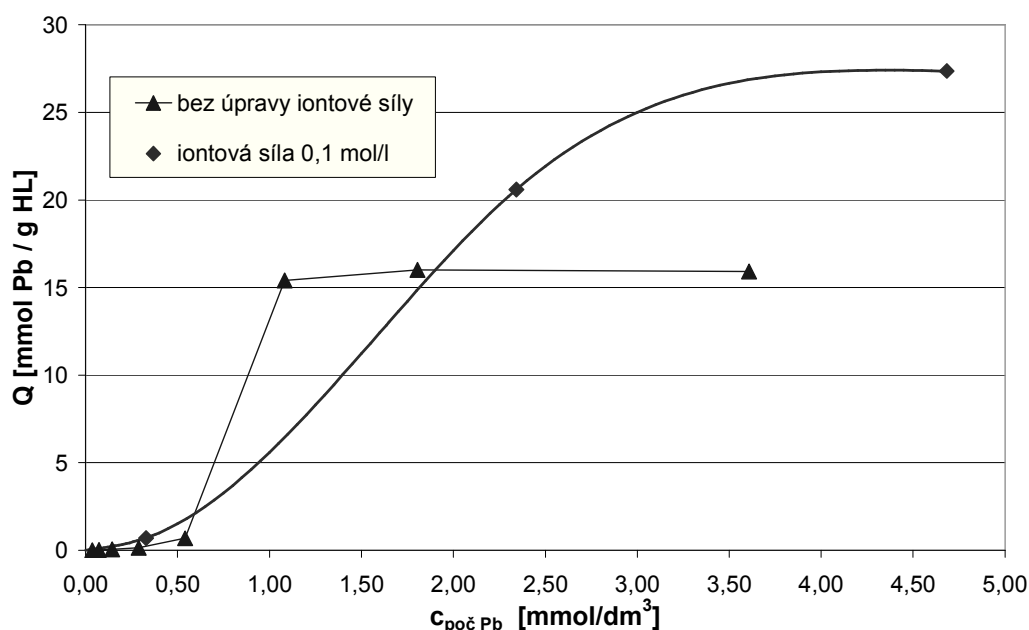
**Obr. 49:** Koagulovaná množství HL po interakci s  $\text{Pb}^{2+}$  v závislosti na počáteční koncentraci  $\text{Pb}^{2+}$  iontů, bez úpravy iontové síly, při pH 5. Vyjádřeno v % původní navážky HL (0,05 g).

Obr. 50 ukazuje změny hodnot pH v průběhu ustavování rovnováhy v experimentu Pb-HL bez úpravy iontové síly. Jedná se o rozdíl hodnoty pH naměřené po odstředění agregátu HL-Pb a hodnoty, na níž byly směsi upraveny (pH 5). Je vidět, že změny hodnot pH jsou v rozmezí do 0,4 jednotky, jen u počáteční koncentrace  $\text{Pb}^{2+}$  iontů  $0,54 \text{ mmol/dm}^3$  je změna hodnoty pH v průběhu interakce větší, a to mírně přes 0,8 jednotky. Jak bylo řečeno výše, tato počáteční koncentrace je hraniční pro zachycené množství olovnatých iontů i koagulované množství HL, při této koncentraci  $\text{Pb}^{2+}$  iontů již dochází k záchytu  $\text{Pb}^{2+}$  iontů. Zachycené  $\text{Pb}^{2+}$  ionty již dále nemohou působit proti zvyšování pH způsobeného reakcí  $\text{Na}^+$  iontů uvolněných z HL s molekulami vody, jak je uvedeno dále v tomto odstavci. Dále lze konstatovat, že změny hodnot pH pro body pod hraniční koncentrací jsou větší, než pro body nad touto koncentrací  $\text{Pb}^{2+}$  iontů. Tento fakt opět pravděpodobně souvisí s  $\text{Na}^+$  ionty, které jsou uvolněny z molekul HL při navázání  $\text{Pb}^{2+}$  iontů. Tyto uvolněné  $\text{Na}^+$  ionty pak způsobují zvýšení hodnoty pH prostřednictvím reakce s rozpouštědlem (demineralizovaná voda). U bodů pod hraniční počáteční koncentrací olovnatých iontů ( $0,54 \text{ mmol/dm}^3$ ) je množství  $\text{Pb}^{2+}$  iontů malé, z něhož velmi malé množství je zachyceno na molekulách HL. Uvolněné  $\text{Na}^+$  ionty způsobují nárůst hodnoty pH. Toto zvýšení je však z části korigováno přítomnými olovnatými ionty, které tvoří s anionty  $\text{OH}^-$  různé komplexní částice, což bylo diskutováno i v předchozí stati. Nad hraniční počáteční koncentrací  $\text{Pb}^{2+}$  iontů je množství olovnatých iontů, které zůstávají v roztoku mnohem vyšší, a proto dochází k výraznější korekci hodnoty pH a změny jsou tak velmi malé (do 0,2 jednotky). Při hraniční počáteční koncentraci  $\text{Pb}^{2+}$  iontů je již na HL navázáno větší množství olovnatých iontů než při nižších počátečních koncentracích, dochází tedy i k uvolnění většího množství  $\text{Na}^+$  iontů, které způsobují vyšší nárůst hodnoty pH. Tato hodnota je pak jen mírně korigována přítomnými olovnatými ionty ve smyslu uvedeném výše.



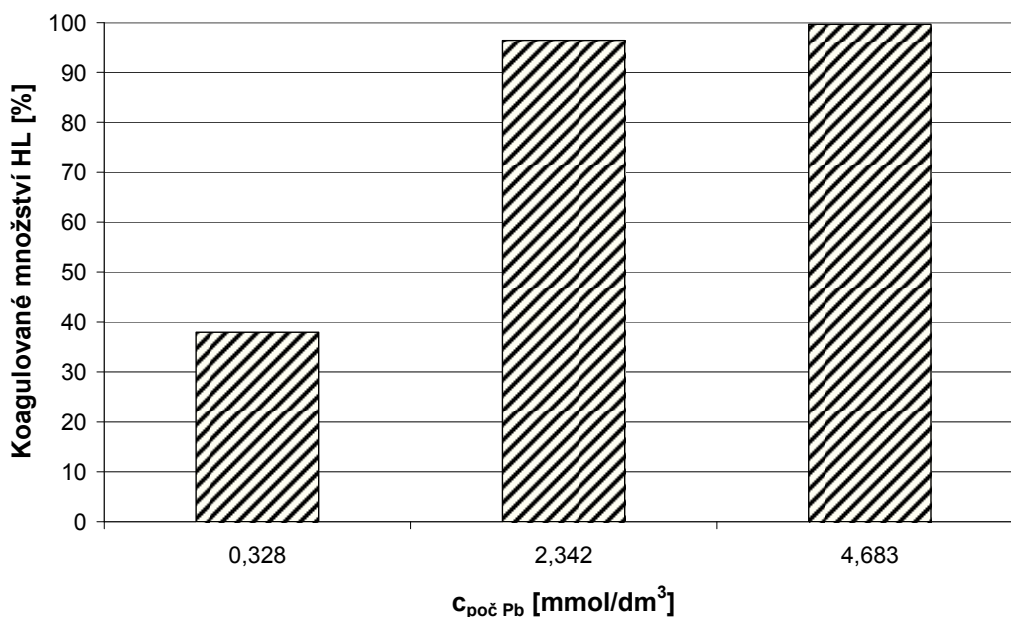
**Obr. 50:** Změny hodnot pH v průběhu ustavování rovnováhy experimentu Pb-HL bez úpravy iontové síly a při pH 5. Hodnota  $\Delta \text{pH}$  odpovídá rozdílu hodnoty pH naměřené po sycení a hodnoty, na níž byly roztoky upraveny (pH 5).

Podobně jako u předchozí stati, i zde byl k doplnění informací proveden experiment na zjištění sorpce  $\text{Pb}^{2+}$  na HL s úpravou iontové síly pomocí NaCl na hodnotu  $0,1 \text{ mol/dm}^3$ . Informace o zachyceném množství olovnatých iontů jak s úpravou iontové síly, tak bez úpravy iontové síly v závislosti na počáteční koncentraci  $\text{Pb}^{2+}$  iontů, ukazuje obr. 51. Body s úpravou iontové síly je proložena kubická spline funkce. Je vidět, že při vyšší iontové síle (při úpravě iontové síly) dochází ke zvýšení zachyceného množství  $\text{Pb}^{2+}$  iontů. V oblasti pod výše zmiňovanou hraniční počáteční koncentrací  $0,54 \text{ mmol/dm}^3$  je nárůst zachyceného množství olovnatých iontů malý, při hodnotách počáteční koncentrace  $\text{Pb}^{2+}$  nad hraniční počáteční koncentrací je nárůst zachyceného množství větší a také narůstá s rostoucí počáteční koncentrací olovnatých iontů. Toto je pravděpodobně způsobeno, stejně jako v případě Pb-B75, přítomnými anionty  $\text{Cl}^-$ , kdy se tvoří komplexy typu  $[\text{PbCl}]^+$ , které mohou dále umožňovat tvorbu zřetězených útvarů s dalšími volnými  $\text{Pb}^{2+}$  ionty přítomnými v roztoku, jak bylo diskutováno v předchozí stati.



**Obr. 51:** Zachycená množství  $\text{Pb}^{2+}$  iontů v závislosti na počáteční koncentraci těchto iontů bez úpravy iontové síly a s iontovou silou upravenou pomocí NaCl na  $0,1 \text{ mol/dm}^3$ , při pH 5. V/m  $2000 \text{ cm}^3/\text{g HL}$ .

Obr. 52 zobrazuje ještě koagulované množství HL při interakci s  $\text{Pb}^{2+}$  ionty a při iontové síle  $0,1 \text{ mol/dm}^3$ . Porovnáním s grafem na obr. 49 lze konstatovat, že pod hraniční počáteční koncentrací olovnatých iontů ( $0,54 \text{ mmol/dm}^3$ ) jsou množství koagulovaných HL srovnatelná. Nad hraniční počáteční koncentrací  $\text{Pb}^{2+}$  pak je koagulováno 98 až téměř 100 % v obou případech (bez úpravy iontové síly i s upravenou iontovou silou). Je zajímavé, že u druhého bodu experimentu s upravenou iontovou silou (počáteční koncentrace  $\text{Pb}^{2+}$   $2,342 \text{ mmol/dm}^3$ ) je zachycené množství olovnatých iontů vyšší, avšak množství koagulovaných HL nižší než u experimentu bez úpravy iontové síly. To může být způsobeno přítomností  $\text{Na}^+$  iontů, kdy část sodných iontů zůstává navázána v molekulách HL. Při nejvyšší počáteční koncentraci  $\text{Pb}^{2+}$  iontů je již koncentrace těchto iontů dostatečná, aby potlačily vliv  $\text{Na}^+$  a jsou tak koagulovány téměř všechny HL.



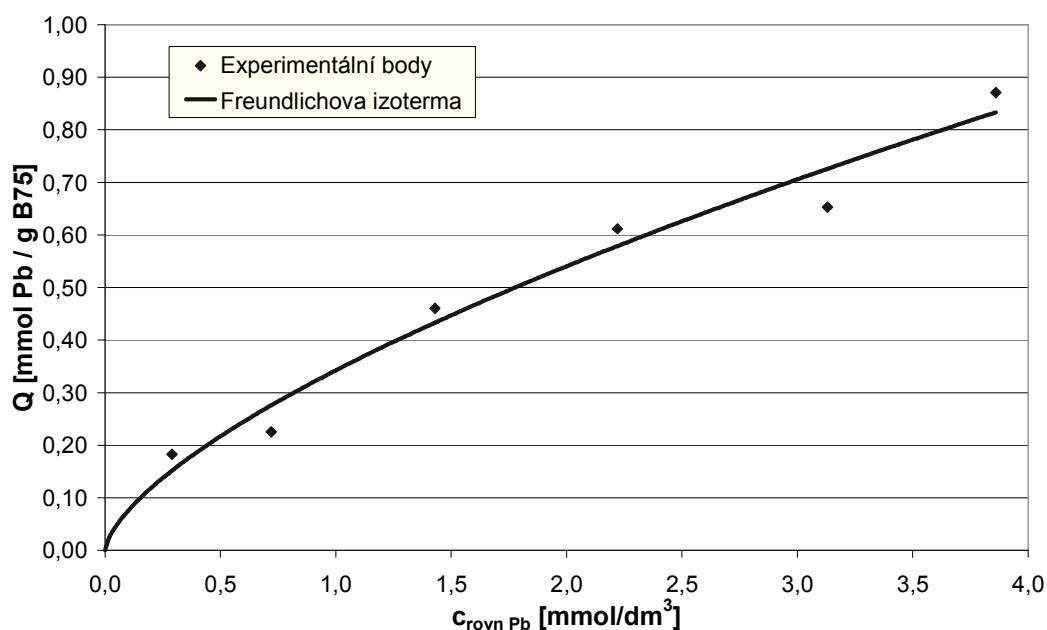
**Obr. 52:** Koagulovaná množství HL po interakci s  $\text{Pb}^{2+}$  v závislosti na počáteční koncentraci  $\text{Pb}^{2+}$  iontů, s iontovou silou upravenou pomocí NaCl na  $0,1 \text{ mol/dm}^3$ , při pH 5. Vyjádřeno v % původní navážky HL (0,05 g).

Obecně lze tedy konstatovat, že na čisté HL použité v této práci lze navázat maximálně  $16 \text{ mmol Pb}^{2+}/\text{g HL}$ , a to v případě, že nebyla upravována iontová síla. Při nízkých koncentracích olovnatých iontů však nedochází téměř vůbec k jejich zachytu, zachycené množství je malé až do hraniční koncentrace  $\text{Pb}^{2+}$  iontů, která činí  $0,54 \text{ mmol/dm}^3$ . Nad touto koncentrací dochází ke značnému nárůstu zachyceného množství až na maximální hodnotu. V přítomnosti NaCl jako základního elektrolytu dochází k nárůstu zachyceného množství  $\text{Pb}^{2+}$  oproti experimentu bez úpravy iontové síly, pod výše uvedenou hraniční koncentrací je tento nárůst malý, s koncentrací rostoucí nad hraniční koncentrací se rozdíly zvětšují. Tento nárůst pravděpodobně způsobují anionty  $\text{Cl}^-$  tvořící s olovnatými ionty komplexy a umožňující tak tvorbu řetězených útvarů. Podobnou závislost na koncentraci olovnatých iontů vykazuje také množství koagulovaných HL, kdy toto množství skokově vzroste nad hraniční koncentrací  $\text{Pb}^{2+}$  iontů  $0,54 \text{ mmol/dm}^3$ .

### 5.2.3 Sorpce $\text{Pb}^{2+}$ iontů na B75 v přítomnosti HL

Předchozí statě se zabývaly sorpcí olovnatých iontů na samotný B75 a na samotné HL. V této části bude pojednáno o sorpci  $\text{Pb}^{2+}$  na B75 v přítomnosti HL (dále označeno Pb-HL/B75), při iontové síle  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  nastavené pomocí NaCl a při pH 5, kdy bude uvedena adsorpční izoterma olovnatých iontů.

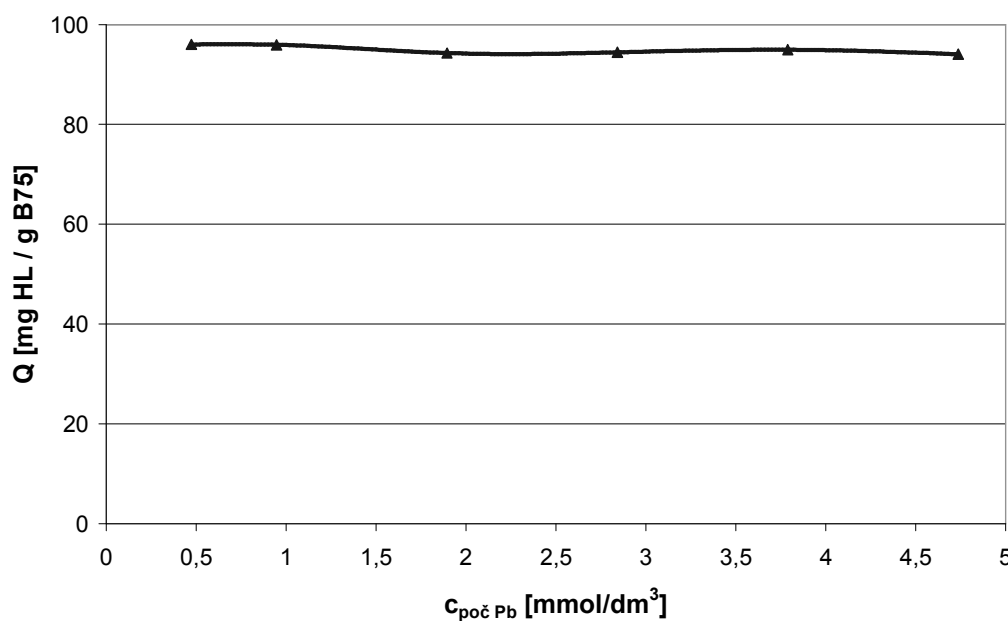
V grafu na obr. 53 jsou uvedeny jednotlivé experimentální body a také jimi proložená Freundlichova izoterma (koeficient korelace  $R^2 = 0,9546$ ). Freundlichova izoterma je uvažována ve tvaru  $a = k \cdot c^{1/n}$ . Už z umístění experimentálních bodů lze usuzovat, že Langmuirova izoterma by byla méně vhodná. Lze tedy konstatovat, že adsorbované množství  $\text{Pb}^{2+}$  postupně narůstá s rostoucí koncentrací  $\text{Pb}^{2+}$  iontů. HL tedy způsobují relativně rovnoměrný nárůst zachyceného množství  $\text{Pb}^{2+}$ . Podobný průběh vykazuje také sorpce Pb-B75 s úpravou iontové síly, vedle vlivu HL lze tedy očekávat také vliv aniontů  $\text{Cl}^-$  pocházejících z NaCl, kterým byla upravována iontová síla, ve smyslu uvedeném v předchozích statích. HL tedy adsorbované množství kationtů  $\text{Pb}^{2+}$  výrazně nezvyšují oproti samotnému B75, alespoň tedy v případě, že iontová síla je nastavena pomocí NaCl na  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  a při pH 5. HL však mohou mít vliv na pevnost vazby olovnatých iontů v komplexu Pb-HL/B75 a tím na odstraňování kationtů  $\text{Pb}^{2+}$  z životního prostředí.



**Obr. 53:** Adsorpční izoterma Pb-HL/B75 proložená experimentálními body. Iontová síla upravena na  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  pomocí NaCl, hodnota pH 5. V/m  $1000 \text{ cm}^3/\text{g}$  B75. Koncentrace HL v sytícím roztoku  $100 \text{ mg/dm}^3$ . Koeficient korelace Freundlichovy izotermy  $R^2 = 0,9546$ .

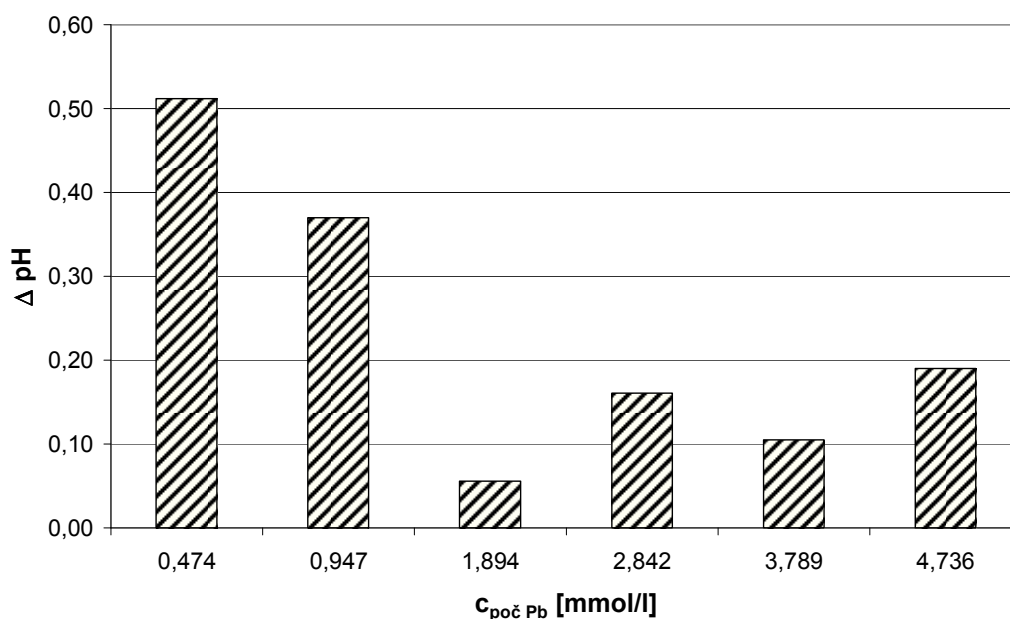
Během interakce Pb-HL/B75 dochází k zachycení téměř všech HL v celém rozsahu koncentrací olovnatých iontů, jak uvádí graf na obr. 54. V roztoku bylo přítomno 10 mg HL, a 0,1 g B75, přičemž došlo k záchytu průměrně 95 mg HL/g B75. HL tedy v případě přítomnosti kationtů  $\text{Pb}^{2+}$  sorbují, pravděpodobně dochází ke tvorbě kationtových můstků mezi povrchem B75 a HL prostřednictvím  $\text{Pb}^{2+}$ . Z tohoto vyplývá, že HL se podílejí na sorpci olovnatých iontů, při sorpci se neprojevuje jen vliv aniontů  $\text{Cl}^-$ . HL tedy mohou hrát roli v pevnosti vazby olovnatých iontů v komplexu Pb-HL/B75. V předchozí kapitole bylo zjištěno, že při použití bivalentních iontů je adsorbováno velké množství HL, které navíc velmi málo desorbují a tak je pravděpodobné, že HL mohou napomáhat k depozici olovnatých iontů.





**Obr. 54:** Adsorbované množství HL na B75 v závislosti na počáteční koncentraci  $\text{Pb}^{2+}$  iontů. V/m 1000  $\text{cm}^3/\text{g}$  B75, koncentrace HL v sytícím roztoku 100  $\text{mg/dm}^3$ . Iontová síla nastavena pomocí NaCl na 0,1  $\text{mol/dm}^3$ , hodnota pH 5.

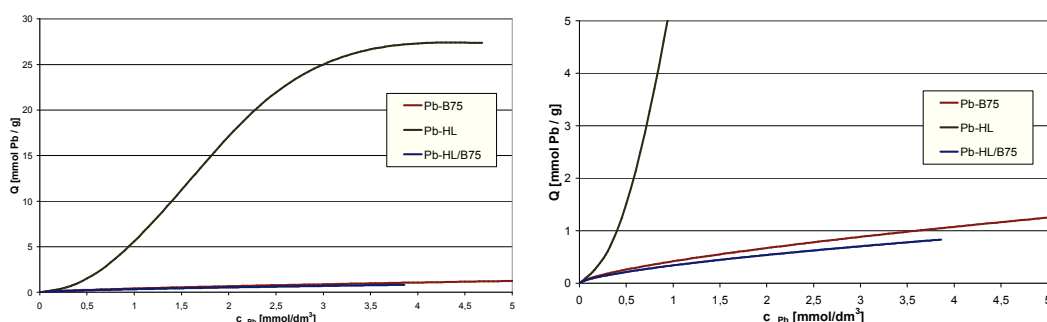
Obr. 55 zobrazuje změny hodnot pH v průběhu ustavování rovnováhy. Je zde vidět, že nedochází k příliš velkým změnám hodnot pH, maximálně kolem 0,5 jednotky. Tyto změny jsou pravděpodobně způsobeny uvolněním  $\text{Na}^+$  a  $\text{Ca}^{2+}$  iontů ze struktury jílu i HL při jejich interakci s kationty  $\text{Pb}^{2+}$ .



**Obr. 55:** Změny hodnot pH v průběhu ustavování rovnováhy při interakci B75,  $\text{Pb}^{2+}$  iontů a HL. Hodnota  $\Delta \text{pH}$  představuje rozdíl hodnot pH naměřených fugátů po odstředění a hodnoty pH, na níž byly směsi před třepáním upraveny (pH 5).

Bylo tedy zjištěno, že při společné interakci B75,  $\text{Pb}^{2+}$  a HL, při iontové síle  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  nastavené pomocí NaCl a při hodnotě pH 5 adsorpční izoterma vykazuje charakteristiku Freundlichova modelu. Porovnáním informací získaných v kap. 5.2.1, 5.2.2 a v této kapitole (viz obr. 56) lze konstatovat, že nejvyšší množství  $\text{Pb}^{2+}$  iontů je zachyceno na samotné HL až  $27 \text{ mmol Pb}^{2+}/\text{g HL}$ ), kdy tyto v přítomnosti  $\text{Pb}^{2+}$  iontů pomalu koagulují. Samotné HL však nelze z pohledu depozice  $\text{Pb}^{2+}$  v přírodě příliš uvažovat, protože koagulát je relativně nestabilní a pohybem dochází k jeho rozrušení. V případě interakce  $\text{Pb}^{2+}$  iontů se samotným vzorkem B75 a s B75 v přítomnosti HL (HL/B75) je zachycené množství  $\text{Pb}^{2+}$  iontů srovnatelné (při rovnovážné koncentraci  $\text{Pb}^{2+}$  iontů  $3,8 \text{ mmol/dm}^3$  je toho zachycené množství  $1 \text{ mmol Pb}^{2+}/\text{g B75}$  v případě samotného B75 a  $0,9 \text{ mmol Pb}^{2+}/\text{g B75}$  v případě HL/B75), avšak mnohem nižší než v případě samotných HL. Tento velký rozdíl může být způsoben vazbou  $\text{Pb}^{2+}$  nejen na kyselé skupiny HL, ale také koordinačně-kovalentními vazbami na volné elektronové páry kyslíkových atomů v molekulách HL tvořících koagulát v případě přítomnosti jen HL. V případě Pb-HL/B75  $\text{Pb}^{2+}$  tvoří pravděpodobně můstky mezi povrchem B75 a HL, případně mezi jednotlivými

molekulami HL. Tvorba koordinačně-kovalentních vazeb ve smyslu uvedeném výše je pak pravděpodobně ztížena sterickým efektem, kdy HL navázané na B75 neposkytují dostatek prostoru pro tvorbu těchto vazeb. Pohybem však nedochází k rozrušení komplexu Pb-HL/B75, ten je tedy stabilní a může představovat mechanismus depozice  $\text{Pb}^{2+}$  iontů v přírodním prostředí.



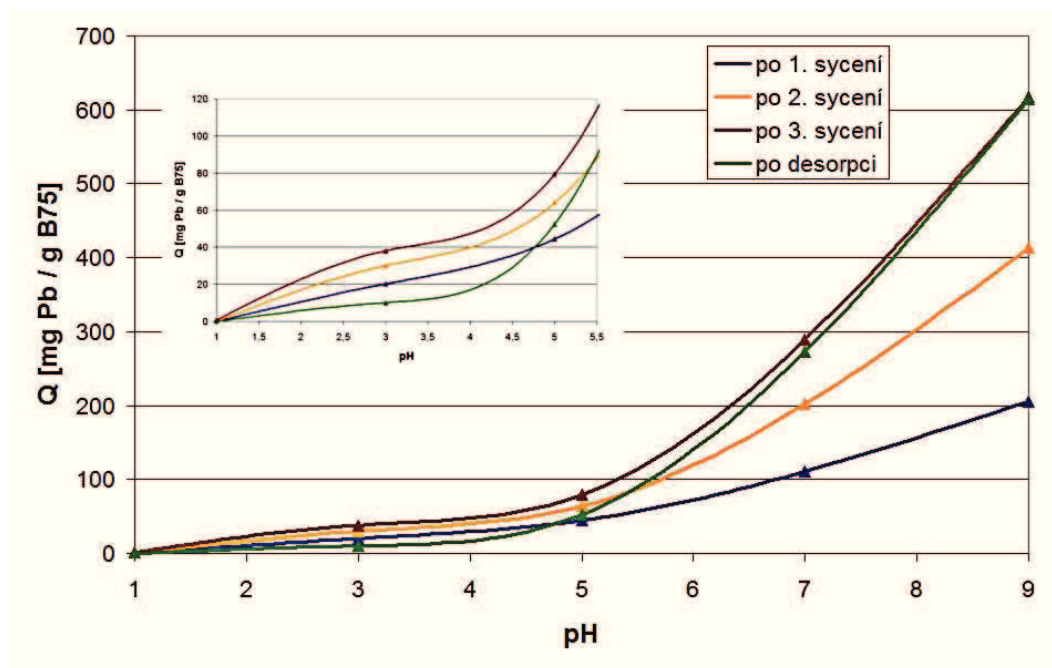
**Obr. 56:** Srovnání zachyceného množství  $\text{Pb}^{2+}$  iontů na samotný B75 (Freundlichova izoterma), samotné HL (kubická spline funkce) a synergického efektu HL a B75 (Freundlichova izoterma).

Dále bylo zjištěno, že dochází k adsorpci téměř všech HL v celém koncentračním rozsahu  $\text{Pb}^{2+}$  kationtů (na rozdíl od samotných HL, kdy při nízkých koncentracích  $\text{Pb}^{2+}$  iontů nekoagulovaly všechny HL). HL jsou tedy vázány v komplexu Pb-HL/B75 a mohou pravděpodobně ovlivňovat pevnost vazby olovnatých iontů, čímž mohou mít vliv na odstraňování kationtů  $\text{Pb}^{2+}$  z životního prostředí prostřednictvím jejich depozice v tomto komplexu. Tento efekt synergického působení B75 a HL na depozici olovnatých iontů a další vlivy budou náplní dalších kapitol.

#### 5.2.4 Vliv hodnoty pH na sorpci $\text{Pb}^{2+}$ na B75 v přítomnosti HL

Na obr. 57 je zobrazen graf ukazující adsorbovaná množství  $\text{Pb}^{2+}$  iontů v jednotlivých krocích v závislosti na hodnotě pH při iontové síle  $0,1 \text{ mol/dm}^3$ . Je pozorován trend, že s rostoucí hodnotou pH roste zachycené množství kationtů  $\text{Pb}^{2+}$ . Do hodnoty pH 5 je tento nárůst pozvolný, následně dochází k prudkému nárůstu zachyceného množství olovnatých iontů. Velmi nízké, až nulové adsorbované množství olovnatých iontů při nízkých hodnotách pH lze přisoudit primárně  $\text{H}^+$  iontům, příp.  $\text{Na}^+$  iontům přítomným v roztoku, které s  $\text{Pb}^{2+}$  „soutěží“ o vazebné pozice na B75 nebo HL, čímž se tato místa

stanou nepřístupná pro  $\text{Pb}^{2+}$  ionty. S rostoucí hodnotou pH klesá vliv  $\text{H}^+$  iontů a zůstává jen vliv  $\text{Na}^+$ , tedy iontové síly. Prudký nárůst zachyceného množství  $\text{Pb}^{2+}$  při hodnotách pH nad 5,5 (hodnota sytícího roztoku před úpravami pH při syceních a při desorpci roztokem NaCl) je způsoben tvorbou hydroxosloučenin olovnatých iontů, primárně  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ , čím vyšší je hodnota pH, tím vyšší je množství vznikajícího  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ , resp. hydratovaného oxidu  $\text{PbO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , který je velmi špatně rozpustný (součin rozpustnosti při  $25^\circ\text{C}$   $3 \cdot 10^{-16}$ ). Vznik  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  uvádí Kulveitová [49] nebo Xu a kol. [7] a Wang a kol. [50]. Pro lepší rozlišení má graf na obr. 57 vložen graf uvádějící jednotlivé průběhy do pH 5,5. Jak již bylo řečeno, tato hodnota představuje hodnotu pH sytících roztoků před úpravami pH a rovněž Donat a další [8] uvádějí tuto hodnotu jako hraniční pro ovlivnění získaných dat tvorbou olovnatých hydroxosloučenin, primárně  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ . Celkově lze sledovat, že ve všech sytících krocích bylo zachyceno alespoň malé množství olovnatých iontů. HL tedy nezvyšují adsorbované množství  $\text{Pb}^{2+}$  ve smyslu předchozí stati, tedy v jednom sytícím kroku, avšak mohou, v závislosti na hodnotě pH zvyšovat adsorbované množství kationtů  $\text{Pb}^{2+}$  v případě kontinuální interakce, kdy se pravděpodobně tvoří vyšší vrstvy HL v komplexu Pb-HL/B75.  $\text{Pb}^{2+}$  ionty pak figurují jako spostředkovatel vazby HL ve vyšších vrstvách s HL a v nižších vrstvách pomocí kationtových můstků. Na menším grafu obr. 57 lze vidět, že při prvním sycení je zachycené množství olovnatých iontů větší než při 2. a 3. sycení, kdy jsou ale zachycená množství navzájem srovnatelná. Tento fakt potvrzuje předchozí domněnky, že v 1. sycení se na příjmu  $\text{Pb}^{2+}$  iontů podílejí nejen HL, ale také povrch B75, proto je zachycené množství vyšší. V dalších sytících krocích už dochází jen k interakci mezi HL na B75 již adsorbovanými a dalšími přidanými HL. Tvoří se tak další vrstvy HL na již pokrytém povrchu B75, dochází k jakémusi „nabalování“, což bylo sledováno v předchozí kapitole v případě přítomnosti bivalentních  $\text{Ca}^{2+}$  iontů s sytících roztocích. Při desorpci pomocí roztoku NaCl došlo při hodnotách pH nižších než 5,5 k uvolnění většího množství olovnatých iontů, přičemž s hodnotou pH rostoucí nad pH 5,5 se toto desorbované množství zmenšuje. Tento pokles desorpce opět potvrzuje tvorbu špatně rozpustné sloučeniny, pravděpodobně  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ . Při této desorpci pravděpodobně dochází k náhradě  $\text{Pb}^{2+}$  iontů  $\text{Na}^+$  ionty v povrchových funkčních skupinách HL na komplexu Pb-HL/B75, protože jak bude diskutováno později, při desorpčním kroku pomocí roztoku NaCl nedošlo k uvolnění téměř žádných HL.

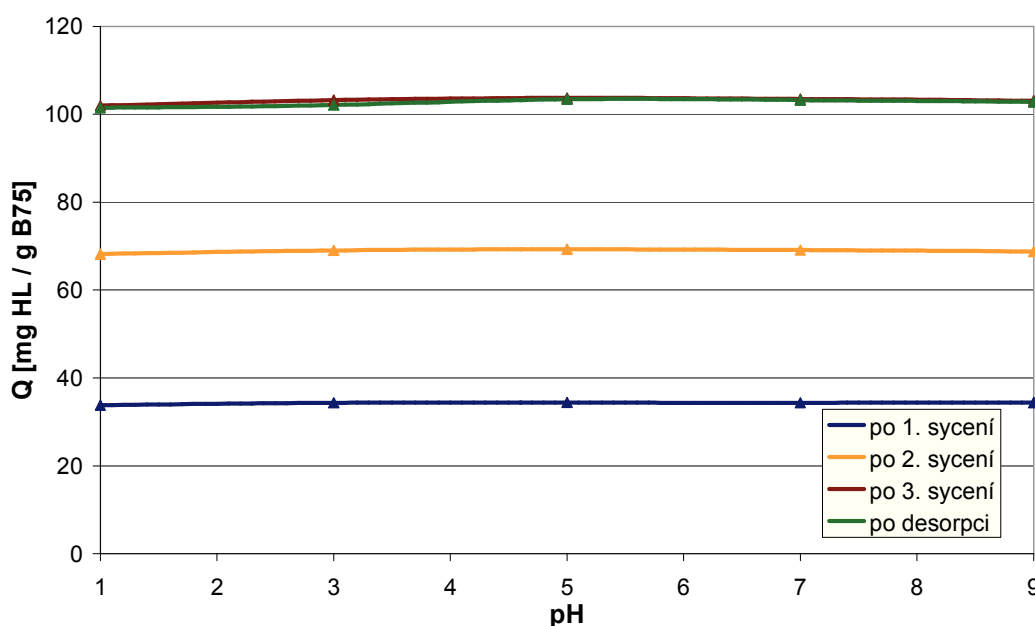


**Obr. 57:** Zachycená množství  $\text{Pb}^{2+}$  iontů v komplexu Pb-HL/B75 po provedení jednotlivých kroků (3 sytící kroky a desorpční krok) v závislosti na pH. Iontová síla  $0,1 \text{ mol/dm}^3$ . Koncentrace HL v sytících roztocích  $100 \text{ mg/dm}^3$ , koncentrace  $\text{Pb}^{2+}$  iontů v sytících roztocích  $500 \text{ mg/dm}^3$ . V/m  $400 \text{ cm}^3/\text{g}$  B75.

Adsorbovaná množství HL po provedení jednotlivých kroků uvádí obr. 58. Z grafu vyplývá, že při všech sytících krocích v celém rozsahu hodnot pH jsou zachyceny téměř veškeré přítomné HL a rovněž v desorpčním kroku roztokem NaCl nedochází k uvolnění téměř žádných HL z komplexu Pb-HL/B75. Toto chování odpovídá chování bivalentního  $\text{Ca}^{2+}$  kationtu v kapitole 5.1.2. Výsledky tedy potvrzují příznivý vliv bivalentních kationtů na adsorpci HL. Dokonce lze vyvodit, že z pohledu preference monovalentních nebo bivalentních kationtů je upřednostňována interakce HL s B75 přes bivalentní ionty (při hodnotách pH vyšších než 3). V sytících roztocích totiž byly přítomny jak bivalentní  $\text{Pb}^{2+}$ , tak i tak i monovalentní  $\text{Na}^+$  a adsorpce HL vykazuje spíše charakter interakce přes bivalentní kationty. Tyto závěry platí pro sytící kroky a krok desorpční pomocí roztoku NaCl a s úpravami hodnot pH. Mírně jiná je situace v případě promytí materiálů demineralizovanou vodou bez úprav pH, o níž bude pojednávat další odstavec.

Byl uvažován i vliv postupu, v případě, že by bylo přidáno místo 3 x 40 mg HL/g B75 jednou trojnásobné množství, jak bylo učiněno v experimentu v předchozí kapitole, opět

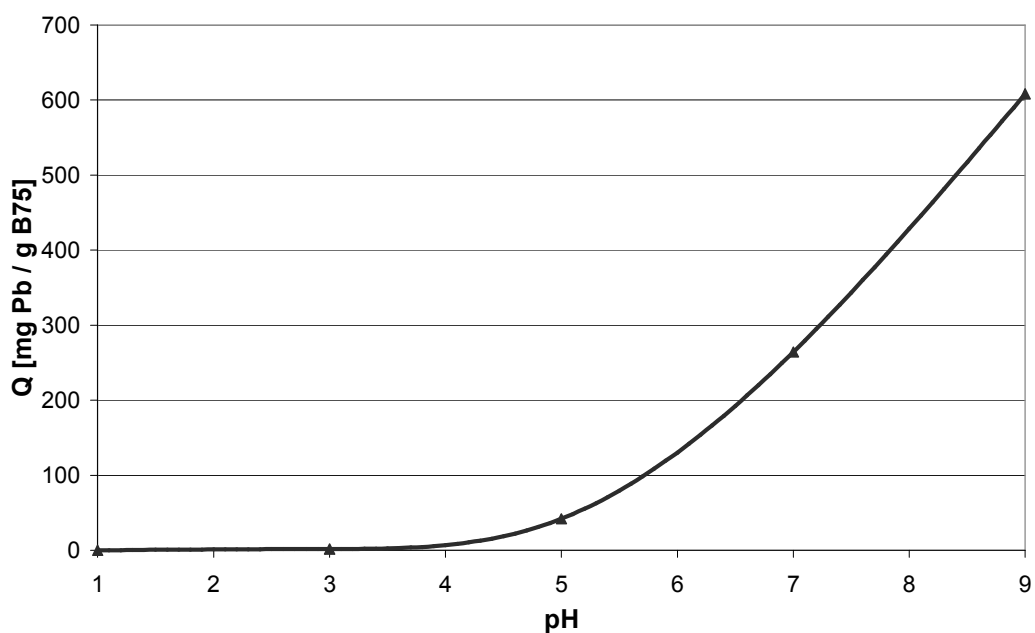
dochází k zachytu téměř všech HL a zároveň dochází k zachytu srovnatelného množství  $\text{Pb}^{2+}$  iontů, při třech sytících krocích je zachycené množství  $\text{Pb}^{2+}$  v komplexu Pb-HL/B75 mírně nižší, což může souviset s faktem, že při jednom syčení s trnásobným množstvím HL se dostane větší množství  $\text{Pb}^{2+}$  iontů k povrchu B75, čímž se zachycené množství zvýší. V případě třech sytících kroků je již po prvním kroku povrch B75 částečně pokryje HL a není tak v dalších krocích již přístupný pro  $\text{Pb}^{2+}$  ionty, které pak tvoří primárně můstky mezi molekulami HL.



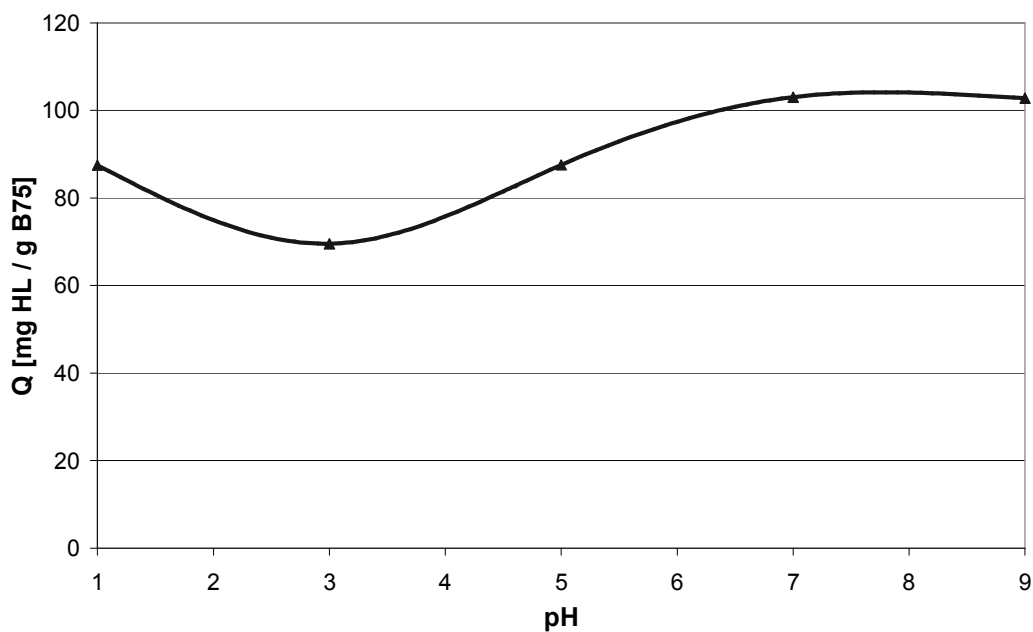
**Obr. 58:** Zachycená množství HL v materiálu Pb-HL/B75 po provedení jednotlivých kroků (3 sytící kroky a desorpční krok) v závislosti na pH. Iontová síla  $0,1 \text{ mol/dm}^3$ . Koncentrace HL v sytících roztocích  $100 \text{ mg/dm}^3$ , koncentrace  $\text{Pb}^{2+}$  iontů v sytících roztocích  $500 \text{ mg/dm}^3$ . V/m  $400 \text{ cm}^3/\text{g}$  B75.

Obr. 59 a 60 uvádějí pevně zachycená množství kationtů  $\text{Pb}^{2+}$  (obr. 59), respektive HL (obr. 60) v komplexu Pb-HL/B75. Jedná se o stav, kdy materiály Pb-HL/B75 připravené při různých hodnotách pH a po desorpci roztokem NaCl byly promyty demineralizovanou vodou bez úpravy hodnot pH, čímž došlo k zásadní změně hodnoty pH i iontové síly. Body v grafech jsou vyneseny v hodnotách pH, které byly udržovány při přípravě materiálů Pb-HL/B75. Z grafu na obr. 59 je zřejmé, že došlo k uvolnění olovnatých iontů,

hlavně v rozmezí hodnot pH přípravy materiálů Pb-HL/B75 pod hraničním pH 5,5, kdy v rozmezí hodnot pH 1 – 3 dochází u úplnému uvolnění všech  $\text{Pb}^{2+}$  iontů. Od hodnoty pH 3 zůstávají v komplexu Pb-HL/B75 pevně navázány olovnaté ionty, které jsou takto trvale odstraněny z vodného prostředí. Tímto způsobem mohou HL společně s B75 snižovat množství kationtů  $\text{Pb}^{2+}$  přístupných pro příjem živými organismy, především rostlinami, z půd, jak uvádí např. Shi a kol. [56]. S hodnotou pH, při které byly materiály Pb-HL/B75 připraveny, rostoucí nad hraniční pH 5,5 dochází k prudkému nárůstu natrvalo odstraněných olovnatých iontů. To souvisí pravděpodobně s již výše zmiňovanou tvorbou hydroxysloučenin  $\text{Pb}^{2+}$  iontů, především s nerozpustným  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ , případně komplexními částicemi, které mohou zvyšovat pevnost vazeb s HL a B75. Z grafu na obr. 60 lze pozorovat uvolnění HL u materiálů Pb-HL/B75 připravených při pH 1 – 5, přičemž hodnota uvolněného množství dosahuje maxima u materiálu připraveného při pH 3. Při nízkých pH přípravy Pb-HL/B75 (kolem pH 1) se HL váží primárně ve své protonizované formě, jak bylo diskutováno v předchozích kapitolách, což potvrzuje i velmi nízké zachycené množství  $\text{Pb}^{2+}$ . S rostoucí hodnotou pH narůstá podíl olovnatých iontů na vazbě HL na B75. Při promytí demineralizovanou vodou byly u materiálu Pb-HL/B75 připraveného při pH 3 uvolněny jak HL, tak také olovnaté ionty. Lze tedy předpokládat, že  $\text{Pb}^{2+}$  ionty uvolněné při desorpci roztokem NaCl pocházejí z povrchových funkčních skupin HL, jak bylo uvedeno výše,  $\text{Pb}^{2+}$  ionty uvolněné při promytí demineralizovanou vodou pak pocházejí pravděpodobně z kationtových můstků mezi HL v jednotlivých vrstvách. Při nižších hodnotách pH (kolem pH 3) se průběh pevně zachycených HL liší od průběhu získaného pro  $\text{Ca}^{2+}$  ionty (obr. 23). Tato odlišnost je pravděpodobně způsobena přítomnými  $\text{Na}^+$  ionty, kdy dochází ke kompetici o vazebná místa s  $\text{Pb}^{2+}$  ionty a může tak být částečně oslabena vazba mezi HL a B75 v komplexu Pb-HL/B75.



**Obr. 59:** Pevně zachycené množství  $\text{Pb}^{2+}$  iontů v komplexu Pb-HL/B75. Stav po promytí materiálů demineralizovanou vodou bez úpravy hodnoty pH. Body jsou vyneseny v hodnotách pH udržovaných u jednotlivých materiálů při sycení. V/m 400 cm<sup>3</sup>/g B75.



**Obr. 60:** Pevně zachycené množství HL v komplexu Pb-HL/B75. Stav po promytí materiálů demineralizovanou vodou bez úpravy hodnoty pH. Body jsou vyneseny v hodnotách pH udržovaných u jednotlivých materiálů při sycení. V/m 400 cm<sup>3</sup>/g B75.



Pro doplnění informací o průběhu sorpce jsou na obr. 61 uvedeny změny hodnot pH během provádění jednotlivých kroků a pro jednotlivé experimentální body (pH 1, 3, 5, 7 a 9).

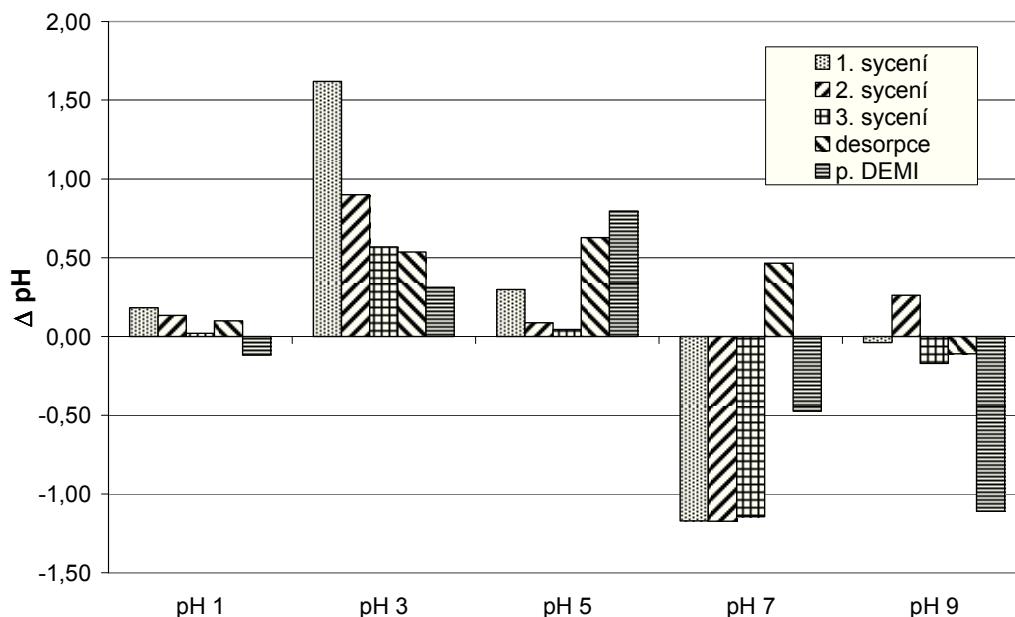
Lze pozorovat, že u materiálu Pb-HL/B75 připravovaného při pH 1 dochází k velmi malým změnám hodnoty pH v průběhu sytících i desorpčních kroků. Největší změna byla zaznamenána při 1. sycení, kde se pravděpodobně ještě uvolňovaly zbytky uhličitánů přítomných ve vzorku B75, navíc hodnota pH je velmi nízká a může sama způsobovat omezení nárůstu hodnoty pH ( $\text{pH } 1 \sim 10^{-1} \text{ mol/dm}^3 \text{ H}^+$ ,  $\text{pH } 3 \sim 10^{-3} \text{ mol/dm}^3 \text{ H}^+$ ).

U materiálu Pb-HL/B75 připraveného při pH 3 je změna, v tomto případě nárůst, hodnoty pH v 1. sytícím kroku největší ze všech experimentálních bodů. To pravděpodobně bude souviset s mechanismem sorpce, na němž se už podílejí  $\text{Pb}^{2+}$  ionty a dochází k iontové výměně s povrchovými kationty B75, případně s  $\text{Na}^+$  ionty HL. Hodnota pH 3 je také ještě dostatečně nízká na to, aby  $\text{H}^+$  ionty způsobily uvolnění uhličitánů z B75. Vyměněné kationty a také kationty pocházející z uhličitánů pak mohou způsobit vyšší nárůsty hodnot pH prostřednictvím jejich reakce s molekulami vody.

U materiálu Pb-HL/B75 připraveného při pH 5 jsou změny hodnot pH opět malé, už pravděpodobně nedochází k uvolňování uhličitánů. Kationty  $\text{Ca}^{2+}$  vyměněné z B75 při 1. sycení a kationty  $\text{Na}^+$  vyměněné z HL při všech syceních mohou způsobit tyto nárůsty hodnot pH.

U materiálu Pb-HL/B75 připraveného při pH 7 dochází k výraznému poklesu hodnoty pH při syceních. Hodnota pH byla u tohoto materiálu upravována pomocí roztoku NaOH. Jak již bylo popsáno výše a i v teoretické části, při vyšších hodnotách pH dochází k tvorbě různých hydroxokomplexů  $\text{Pb}^{2+}$  či  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ , což snižuje hodnotu pH.

U materiálu Pb-HL/B75 připravovaném při pH 9 již dochází jen k malým změnám hodnot pH, navíc nedochází pouze ke snížení hodnot, ve 2. sycení došlo ke zvýšení hodnoty pH. K výraznějšímu snížení hodnoty pH došlo u tohoto materiálu pouze při promytí demineralizovanou vodou. Toto zmenšení změn hodnot pH oproti materiálu připravenému při pH 7 lze přisuzovat značné koncentraci aniontů  $\text{OH}^-$ , takže dochází k odstranění téměř všech  $\text{Pb}^{2+}$  iontů ve formě  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  už během úpravy pH a při ustavování rovnováhy jsou už změny velmi malé. Větší změna hodnoty pH při promytí demineralizovanou vodou může být způsobena strukturními změnami, kdy dochází ke změnám v komplexech  $\text{Pb}^{2+}$  s  $\text{OH}^-$  ionty např. náhradou některých  $\text{OH}^-$  skupin molekulami vody.



**Obr. 61:** Změny hodnot pH v průběhu ustavování rovnováhy Pb-HL/B75 při jednotlivých syticích krocích, desorpčním kroku roztokem NaCl a promytí demineralizovanou vodou (označeno p. DEMI, kde p. je ve smyslu promytí) u jednotlivých experimentálních bodů (pH 1, 3, 5, 7 a 9). Hodnota  $\Delta\text{pH}$  odpovídá rozdílu hodnoty pH změřené u fugátů po provedení kroku a hodnoty pH, na níž byly směsi před ustavováním rovnováhy upraveny.

Lze tedy vyvodit, že s rostoucí hodnotou pH narůstá zachycené množství  $\text{Pb}^{2+}$  iontů. Do hodnoty pH 5,5 dochází k pozvolnému nárůstu zachyceného množství těchto iontů, nad touto hodnotou pH je nárůst zachyceného množství velmi výrazný. Tento výrazný nárůst je způsoben tvorbou hydroxysloučenin  $\text{Pb}^{2+}$  iontů, především pak  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ . Olovnaté ionty byly zachyceny téměř ve všech syticích krocích (výjimku tvořily jen 2 syticí kroky při pH 1). Lze tedy usuzovat, že pomocí tvorby vyšších vrstev HL se výrazně zvyšuje zachycené množství  $\text{Pb}^{2+}$  iontů v komplexu Pb-HL/B75. Zároveň bylo zjištěno, že od hodnoty pH 3 dochází k pevnému navázání olovnatých iontů v tomto komplexu (toto samozřejmě platí při iontové síle  $0,1 \text{ mol/dm}^3$ ), kdy nedochází k jejich uvolnění ani výraznou změnou hodnoty pH nebo iontové síly. Při hraniční hodnotě pH 5,5 je toto pevně zachycené množství cca  $79 \text{ mg Pb}^{2+}/\text{g B75}$ . Tímto způsobem pravděpodobně

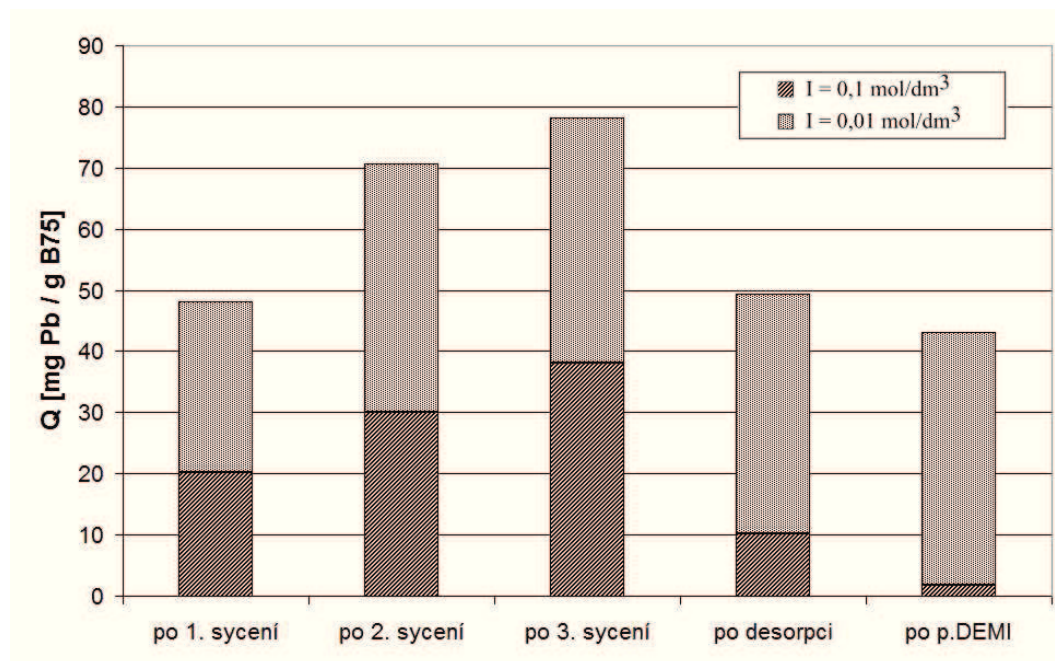
dochází k odstraňování olovnatých iontů z vodného prostředí v přírodě, navíc navázáním  $\text{Pb}^{2+}$  iontů v komplexu Pb-HL/B75 se snižuje přístupnost  $\text{Pb}^{2+}$  iontů pro živé organismy.

### 5.2.5 Vliv iontové síly na sorpci $\text{Pb}^{2+}$ iontů na B75 v přítomnosti HL

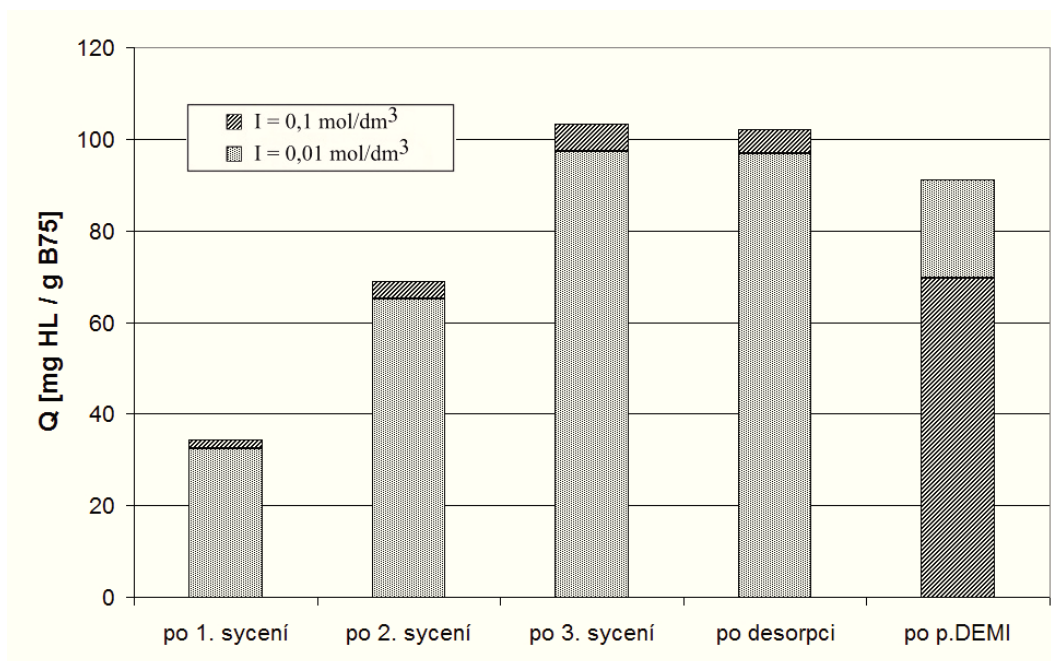
Při úpravách pH na 3, 5 resp. 9 v rámci tohoto experimentu dochází přidavkem kyseliny nebo roztoku NaOH k nárůstu iontové síly maximálně o  $2,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ , v případě, že se uvažuje i plná disociace HL, pak je nárůst iontové síly do  $3,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ , tedy v případě nižší použité iontové síly je tato změněna na  $0,0133 \text{ mol/dm}^3$ . Porovnávány jsou iontové síly s rozdílem řádu, proto lze změnu přidavkem kyseliny a disociací HL zanedbat.

Obr. 62 a 63 uvádějí adsorbovaná množství  $\text{Pb}^{2+}$  a HL při obou iontových silách a při hodnotě pH 3. Z pohledu sorpce  $\text{Pb}^{2+}$  (obr. 62) se objevuje v komplexu Pb-HL/B75 při obou iontových silách adsorbované množství  $\text{Pb}^{2+}$  iontů ve všech sytících krocích. V 1. a 2. sytícím kroku je však adsorbované množství těchto iontů vyšší v případě nižší iontové síly ve 3. sytícím kroku jsou pak zachycená množství při jednotlivých iontových silách srovnatelná. Tento trend lze opět přisoudit menší kompetici  $\text{Pb}^{2+}$  a  $\text{Na}^+$  o vazebná místa při nižší iontové síle. V 1. syčení jsou zachycená množství  $\text{Pb}^{2+}$  iontů nejvyšší, pravděpodobně z důvodu účasti povrchu vzorku B75 na adsorpci. V dalších krocích již dochází jen k interakci HL v nižších vrstvách a HL ve vyšších vrstvách na pokrytém povrchu B75. Při desorpci roztokem NaCl dochází k uvolnění téměř shodného množství olovnatých iontů v případě obou iontových sil. Při promytí demineralizovanou vodou dochází rovněž k uvolnění  $\text{Pb}^{2+}$  iontů, jejich množství je však asi třetinové oproti desorpci roztokem NaCl. Obr. 63 uvádí informace o chování HL v přítomnosti  $\text{Pb}^{2+}$  iontů při pH 3 a obou iontových silách. Lze konstatovat, že při všech syčeních byly v komplexu Pb-HL/B75 zachyceny téměř všechny HL, při nižší iontové síle je zachycené množství mírně nižší, což je v souladu s dříve získanými poznatky, kdy bylo zjištěno, že s rostoucí iontovou silou roste adsorbované množství HL v komplexu HL-B75, kdy tento nárůst je v přítomnosti bivalentních kationtů malý. Při desorpci roztokem NaCl dochází k uvolnění jen velmi malého množství HL, avšak při promytí materiálů Pb-HL/B75 připravených při pH 3 a obou iontových silách demineralizovanou vodou došlo při vyšší iontové síle k uvolnění mnohem většího množství HL než při nižší iontové síle. Pravděpodobně to způsobují  $\text{Na}^+$  ionty, které při vyšší iontové síle zaujímají část

vazebných míst, na nichž je v případě nižší iontové síly  $\text{Pb}^{2+}$  a tvoří zde pevné kationtové můstky. Tím je při vyšší iontové síle vazba HL v komplexu Pb-HL/B75 oslabena. Navíc se zde může ještě projevovat malý vliv  $\text{H}^+$  iontů.



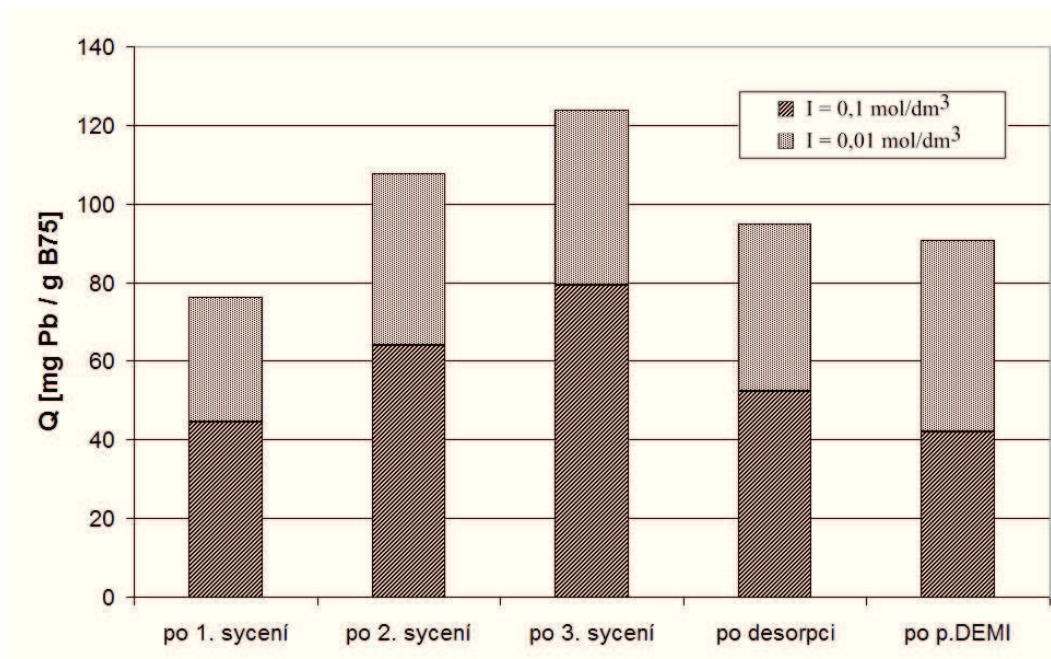
**Obr. 62:** Závislost adsorbovaného množství  $\text{Pb}^{2+}$  k komplexu Pb-HL/B75 na iontové síle nastavené pomocí NaCl při hodnotě **pH 3**, v přítomnosti HL. Koncentrace HL v syticích roztocích  $100 \text{ mg/dm}^3$ ,  $V/m = 400 \text{ cm}^3/\text{g B75}$ . Desorpce prováděna roztokem NaCl. Promytí materiálů Pb-HL/B75 připravených při pH 3 a jednotlivých iontových silách demineralizovanou vodou je označeno p. DEMI (p. ve smyslu promytí).



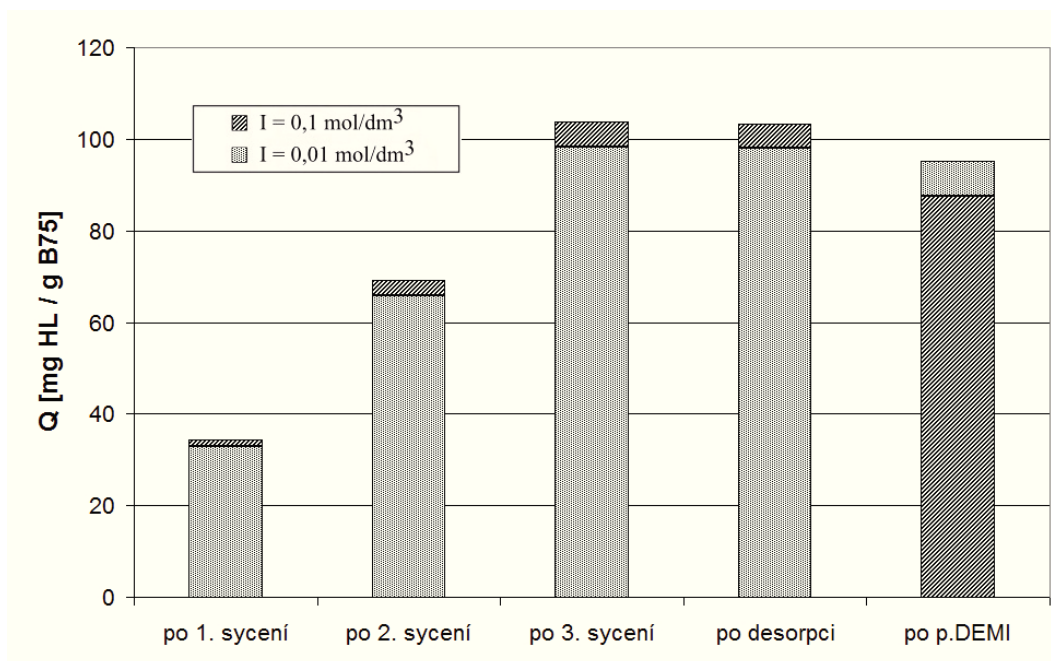
**Obr. 63:** Závislost adsorbovaného množství HL v komplexu Pb-HL/B75 na iontové síle při hodnotě **pH 3**, v přítomnosti  $\text{Pb}^{2+}$  a  $\text{Na}^+$ . Koncentrace HL v sytících roztocích  $100 \text{ mg/dm}^3$ ,  $V/m \text{ } 400 \text{ cm}^3/\text{g}$  B75. Desorpce prováděna roztokem NaCl. Promytí materiálů Pb-HL/B75 připravených při pH 3 a jednotlivých iontových silách demineralizovanou vodou je označeno p. DEMI (p. ve smyslu promytí).

Na obr. 64 a 65 jsou uvedena data pro jednotlivé kroky přípravy materiálů Pb-HL/B75 provedené při pH 5 a obou iontových silách. Obr. 64 uvádí zachycená množství  $\text{Pb}^{2+}$  iontů. Opět se zde projevuje trend, že s rostoucí iontovou silou klesá zachycené množství kationtů  $\text{Pb}^{2+}$ , což lze opět vysvětlit kompeticí  $\text{Pb}^{2+}$  a  $\text{Na}^+$  iontů o vazebná místa. Při desorpci roztokem NaCl dochází při obou iontových silách k uvolnění srovnatelného množství  $\text{Pb}^{2+}$  iontů. Porovnáním s materiály Pb-HL/B75 připravených při pH 3 lze konstatovat, že uvolněné množství olovnatých iontů v desorpčním kroku roztokem NaCl klesá s rostoucí hodnotou pH,  $\text{Pb}^{2+}$  ionty jsou tedy lépe vázány v komplexu Pb-HL/B75. Rovněž z pohledu sorpce HL (obr. 65) dochází ve všech sytících krocích k zachytu téměř všech HL v komplexu Pb-HL/B75, stejně jako při nižších hodnotách pH, s rostoucí iontovou silou roste zachycené množství HL, i když nepatrně. Při desorpci roztokem NaCl je uvolněné množství HL zanedbatelné při obou iontových silách uvolněné  $\text{Pb}^{2+}$  ionty budou pocházet z povrchových funkčních skupin HL. Při promytí

demineralizovanou vodou dochází uvolnění většího množství HL z materiálu Pb-HL/B75 připravovaného při vyšší iontové síle, což je opět způsobeno vyšší koncentrací  $\text{Na}^+$  iontů při sycení, čímž je pravděpodobně oslabena vazba HL v komplexu Pb-HL/B75 ve smyslu uvedeném výše.



**Obr. 64:** Závislost adsorbovaného množství  $\text{Pb}^{2+}$  v komplexu Pb-HL/B75 na iontové síle nastavené pomocí NaCl při hodnotě **pH 5**, v přítomnosti HL. Koncentrace HL v sytících roztocích  $100 \text{ mg/dm}^3$ ,  $V/m = 400 \text{ cm}^3/\text{g B75}$ . Desorpce prováděna roztokem NaCl. Promytí materiálů Pb-HL/B75 připravených při pH 5 a jednotlivých iontových silách demineralizovanou vodou je označeno p. DEMI (p. ve smyslu promytí).

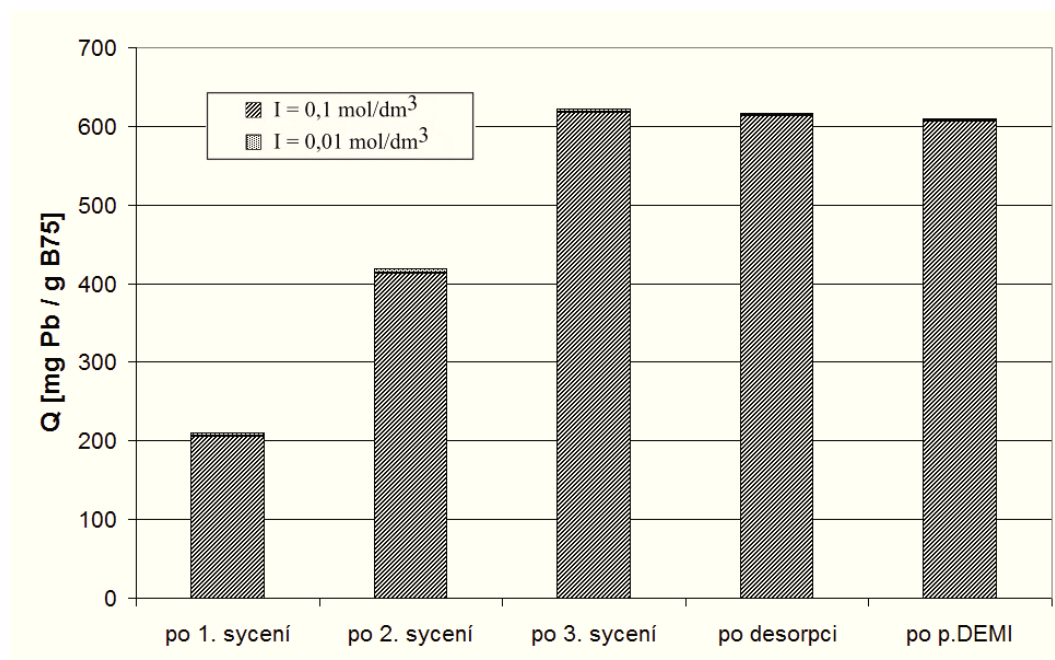


**Obr. 65:** Závislost adsorbovaného množství HL v komplexu Pb-HL/B75 na iontové síle při hodnotě **pH 5**, v přítomnosti  $\text{Pb}^{2+}$  a  $\text{Na}^+$ . Koncentrace HL v syticích roztocích  $100 \text{ mg/dm}^3$ ,  $V/m \text{ } 400 \text{ cm}^3/\text{g B75}$ . Desorpce prováděna roztokem NaCl. Promytí materiálů Pb-HL/B75 připravených při pH 5 a jednotlivých iontových silách demineralizovanou vodou je označeno p. DEMI (p. ve smyslu promytí).

Pro doplnění informací byla srovnána ještě sorpce  $\text{Pb}^{2+}$  iontů a HL v komplexu Pb-HL/B75 při obou iontových silách při pH 9. Výsledky uvádí obr. 66 ( $\text{Pb}^{2+}$ ) a 67 (HL). V případě olovnatých iontů lze srovnáním s experimentálními body s nižšími hodnotami pH konstatovat, že zachycené množství  $\text{Pb}^{2+}$  při pH 9 je mnohem vyšší v případě obou iontových sil, než při nižších hodnotách pH. Toto je způsobeno tvorbou různých hydroxosloučenin  $\text{Pb}^{2+}$  iontů, především nerozpustného  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ . Při pH 9 dochází ke srovnání zachycených množství  $\text{Pb}^{2+}$  i v rámci různých iontových sil, což je pravděpodobně opět způsobeno  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ . Taktéž uvolněná množství  $\text{Pb}^{2+}$  při desorpci roztokem NaCl a rovněž při promytí materiálů Pb-HL/B75 demineralizovanou vodou jsou velmi malá, což opět ukazuje na přítomnost špatně rozpustného  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  (součin rozpustnosti  $3 \cdot 10^{-16}$  při  $25^\circ \text{C}$ ). Velmi podobný trend vykazují také HL. Při syticích krocích jsou zachyceny téměř všechny HL, při nižší iontové síle je toto množství mírně

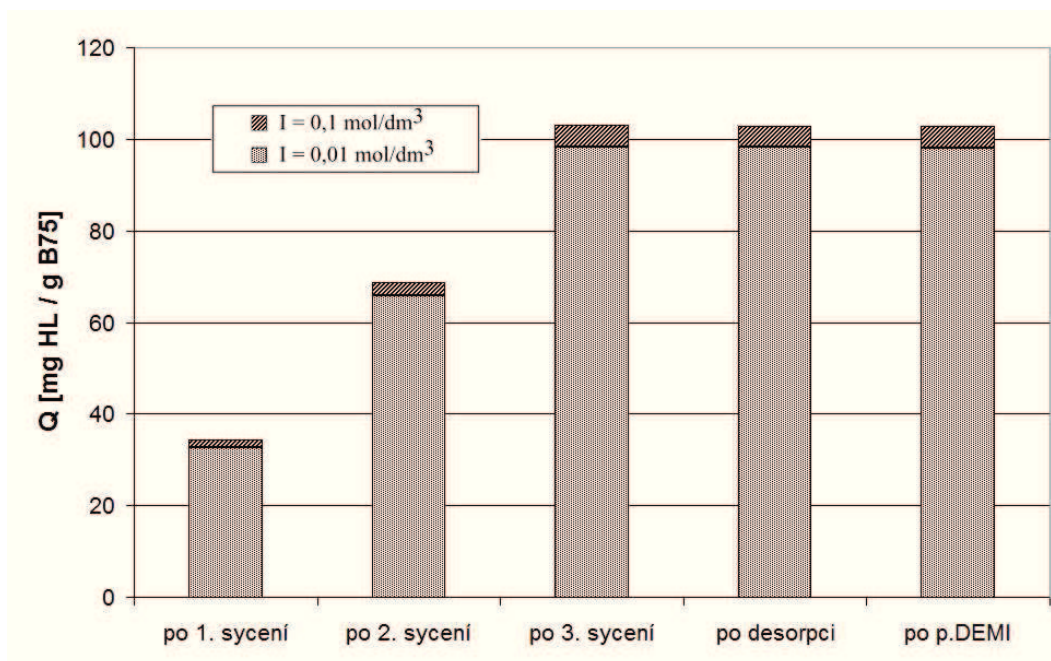


nižší. Při desorpci roztokem NaCl ani při promytí materiálů Pb-HL/B75 demineralizovanou vodou nedochází k uvolnění téměř žádných HL.



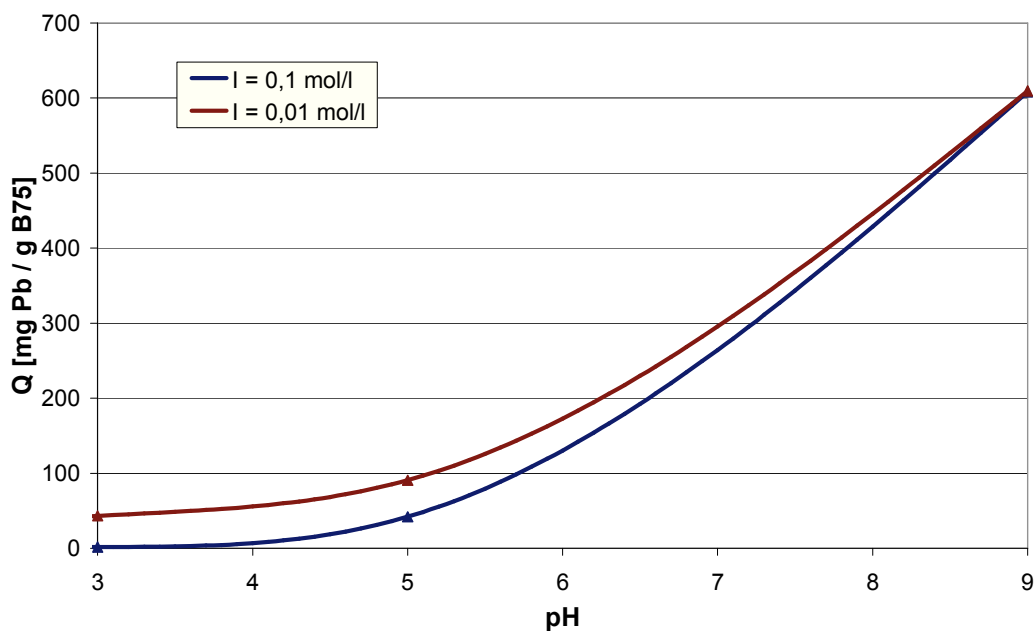
**Obr. 66:** Závislost adsorbovaného množství  $\text{Pb}^{2+}$  v komplexu Pb-HL/B75 na iontové síle nastavené pomocí NaCl při hodnotě **pH 9**, v přítomnosti HL. Koncentrace HL v sytících roztocích  $100 \text{ mg/dm}^3$ ,  $V/m \text{ } 400 \text{ cm}^3/\text{g B75}$ . Desorpce prováděna roztokem NaCl. Promytí materiálů Pb-HL/B75 připravených při pH 9 a jednotlivých iontových silách demineralizovanou vodou je označeno p. DEMI (p. ve smyslu promytí).





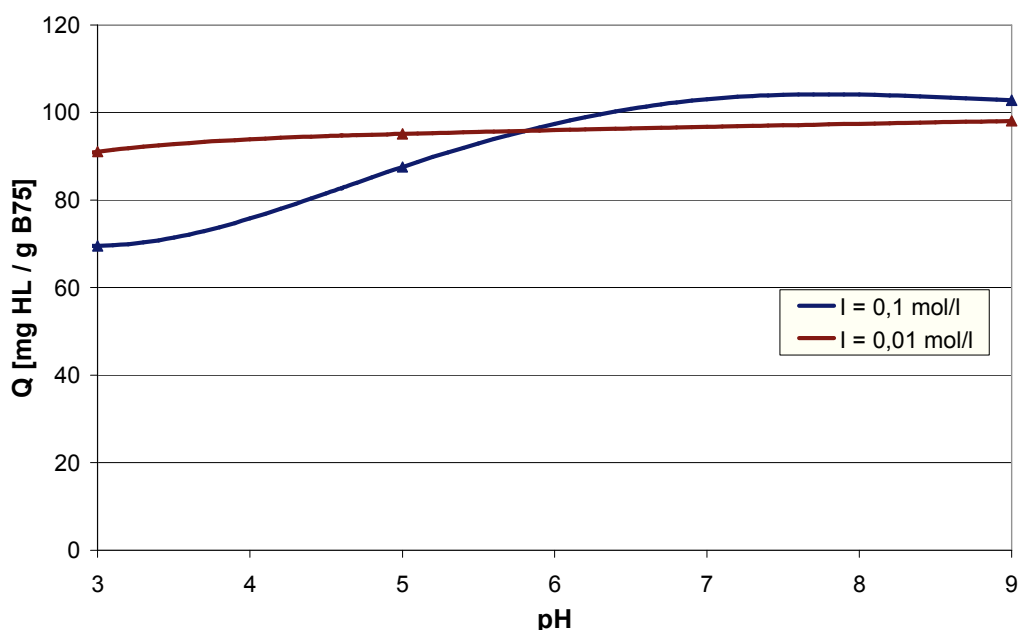
**Obr. 67:** Závislost adsorbovaného množství HL v komplexu Pb-HL/B75 na iontové síle při hodnotě **pH 9**, v přítomnosti  $\text{Pb}^{2+}$  a  $\text{Na}^+$ . Koncentrace HL v syticích roztocích  $100 \text{ mg/dm}^3$ ,  $V/m \text{ } 400 \text{ cm}^3/\text{g B75}$ . Desorpce prováděna roztokem NaCl. Promytí materiálů Pb-HL/B75 připravených při pH 9 a jednotlivých iontových silách demineralizovanou vodou je označeno p. DEMI (p. ve smyslu promytí).

Obr. 68 uvádí pevně zachycená množství  $\text{Pb}^{2+}$  iontů v komplexu Pb-HL/B75 v závislosti na pH pro obě iontové síly. Jedná se o hodnoty po konečném promytí materiálů Pb-HL/B75 demineralizovanou vodou. Je zřejmé, že při nižší iontové síle dochází k pevnému navázání většího množství  $\text{Pb}^{2+}$  už při hodnotě pH 3. S hodnotou pH rostoucí nad hraniční pH 5,5 (viz předchozí stať) dochází ke sbližování pevně zachycených množství olovnatých iontů v komplexu Pb-HL/B75 při jednotlivých iontových silách a při pH 9 jsou tato množství totožná. Při hraniční hodnotě pH 5,5 je pevně zachyceno  $79 \text{ mg Pb}^{2+}/\text{g B75}$  v případě iontové síly  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  a  $126 \text{ mg Pb}^{2+}/\text{g B75}$  v případě iontové síly  $0,01 \text{ mol/dm}^3$ .



**Obr. 68:** Pevně zachycená množství  $\text{Pb}^{2+}$  v komplexu Pb-HL/B75 při jednotlivých iontových silách v závislosti na pH. Jedná se o stav po promytí materiálů Pb-HL/B75 demineralizovanou vodou. Body jsou vyneseny v hodnotách pH udržovaných při syceních jednotlivých materiálů.  $V/m\ 400\ \text{cm}^3/\text{g B75}$ .

Na obr. 69 jsou ještě uvedeny průběhy pevně zachyceného množství HL v komplexu Pb-HL/B75 (opět stav po promytí demineralizovanou vodou). Je zajímavé, že při vyšší iontové síle dochází kolem pH 3 k poklesu u pevně zachyceného množství HL, kdežto při nižší iontové síle k tomuto poklesu nedochází. Toto je pravděpodobně způsobeno  $\text{Na}^+$  ionty, které se při vyšší iontové síle více účastní interakce HL-B75, a tím snižují pevnost vazby. Od hodnoty pH 5 je pak pevně zachycené množství HL při jednotlivých iontových silách srovnatelné.



**Obr. 69:** Pevně zachycená množství HL v komplexu Pb-HL/B75 při jednotlivých iontových silách v závislosti na pH. Jedná se o stav po promytí materiálů Pb-HL/B75 demineralizovanou vodou. Body jsou vyneseny v hodnotách pH udržovaných při syceních jednotlivých materiálů. V/m 400 cm<sup>3</sup>/g B75.

Celkově tedy platí, že iontová síla značně ovlivňuje jak sorpci Pb<sup>2+</sup>, tak také sorpci HL v komplexu Pb-HL/B75. Se stoupající iontovou silou klesá adsorbované množství olovnatých iontů v celém rozsahu hodnot pH (3 – 9), což je způsobeno kompeticí Na<sup>+</sup> a Pb<sup>2+</sup> iontů. Při nižších iontových silách je tato kompetice nižší. Při desorpci roztokem NaCl dochází k uvolnění Pb<sup>2+</sup> iontů z povrchových funkčních skupin HL, desorbované množství HL je zanedbatelné. Při promytí demineralizovanou vodou pak dochází k uvolňování HL i Pb<sup>2+</sup> iontů z komplexu Pb-HL/B75, kdy olovnaté ionty pocházejí z kationtových můstků, kterými se molekuly HL váží navzájem, případně k povrchu jílu. Po promytí materiálů Pb-HL/B75 demineralizovanou vodou je pevně zachycené množství Pb<sup>2+</sup> při nižší iontové síle vyšší než při vyšší, což bude opět souviset s koncentrací Na<sup>+</sup> iontů, s rostoucí iontovou silou tedy klesá i deponované množství Pb<sup>2+</sup> iontů. Z pohledu účasti HL na sorpci lze konstatovat, že při adsorpci vykazují HL chování jako v přítomnosti bivalentních kationtů, jsou tedy zachyceny téměř všechny HL v celém rozsahu hodnot pH, s rostoucí iontovou silou mírně narůstá adsorbované množství HL

v komplexu Pb-HL/B75. Při desorpci a promývání materiálů Pb-HL/B75 demineralizovanou vodou se však projevuje i vliv  $\text{Na}^+$  iontů, při jejich vyšší koncentraci (vyšší iontové síle) dochází k větší desorpci, kterou pravděpodobně způsobují tyto kationty. Při nižší iontové síle je toto uvolněné množství nižší.

## 6 ZÁVĚR

Předložená disertační práce se zabývá popisem interakcí HL s bentonitem s vysokým obsahem montmorillonitu a vlivem těchto interakcí na zachycování olovnatých iontů z vodného prostředí, případně na jejich depozici. Výsledky řešené problematiky lze shrnout do následujících bodů:

- 1) Za použití rentgenové fluorescenční spektroskopie, rentgenové práškové difrakce, elementární analýzy organických látek a dalších analytických metod byly popsány použité materiály (původní Bentonit 75 (B75) a HL).
- 2) Byla zkoumána interakce HL s B75 v závislosti na čase, valenci kationtů v sorpčních roztocích, na hodnotě pH a také na hodnotě iontové síly. Poté byly provedeny analýzy vzniklých materiálů pomocí práškové rentgenové difrakce a infračervené spektroskopie, jimiž bylo určeno zda dochází k interakci HL jen s povrchem B75 (adsorpci HL) nebo zda dochází k interkalaci HL do mezivrstev vzorku B75.
  - Při zkoumání závislosti adsorpce HL na B75 na čase byla zjištěna také značná závislost na valenci kationu v roztoku. V případě monovalentních kationtů  $\text{Na}^+$  dochází k ustálení rovnováhy až po 17 hodinách, kdy je adsorbované množství HL 25 mg/g B75. Při použití bivalentních  $\text{Ca}^{2+}$  iontů dochází k ustálení adsorbovaného množství už po 2 hodinách a adsorbované množství HL je 44 mg/g B75. Tyto značné rozdíly pravděpodobně souvisí s rozdílným mechanismem adsorpce (ligandová výměna nebo slabé vazebné interakce v případě  $\text{Na}^+$  iontů, kationtové můstky v případě  $\text{Ca}^{2+}$  iontů). Navíc u  $\text{Ca}^{2+}$  iontů dochází i k tvorbě můstků mezi jednotlivými molekulami HL, čímž se zvyšuje adsorbované množství HL.
  - Z pohledu vlivu hodnoty pH na adsorpci HL na B75 byl zjištěn opět značný vliv valence kationtů v sytících roztocích. V přítomnosti bivalentních  $\text{Ca}^{2+}$  kationtů, se vliv pH téměř neprojevuje a jsou adsorbovány téměř všechny HL ve všech sytících krocích a desorpce je rovněž minimální, což ukazuje na vznik kationtových můstků. Při použití monovalentních  $\text{Na}^+$  iontů se projevuje značný vliv hodnoty pH, kdy dochází k poklesu adsorbovaného množství HL s rostoucí hodnotou pH. Navíc od hodnoty pH 3 se projevuje jen slabá vazba na povrch B75 a HL jsou tak velmi snadno z povrchu vymyty, což opět ukazuje na slabé interakce.

- Vliv iontové síly na adsorpci HL na B75 byl, podobně jako předchozí, zkoumán v souvislosti s valencí kationu v sytících roztocích. V přítomnosti monovalentních kationtů ( $\text{Na}^+$ ), byl v adsorpčních krocích sledován pokles adsorbovaného množství HL s klesající iontovou silou. Při nižší iontové síle však zůstalo na B75 pevně zachyceno (stav po promytí demineralizovanou vodou) vyšší množství HL při pH v rozmezí 3 – 5 a nad 7 než při vyšší iontové síle. V případě použití bivalentních  $\text{Ca}^{2+}$  iontů s rostoucí iontovou silou roste adsorbované množství HL na B75, ovšem nárůst je mnohem nižší, než v případě  $\text{Na}^+$  iontů. U materiálů HL-B75 připravených s použitím  $\text{Ca}^{2+}$  iontů v roztoku i pevně zachycené množství HL (stav po promytí materiálů HL-B75 demineralizovanou vodou) roste s rostoucí iontovou silou v celém rozsahu pH.
- Pomocí analýz metodami práškové rentgenové difrakce a infračervené spektroskopie bylo zjišťováno, zda dochází pouze k adsorpci HL na povrch B75, nebo i k jejich interkalaci do mezivrstev. Lze konstatovat, že dochází pouze k adsorpci HL na povrch B75, k interkalaci organického materiálu do mezivrstev B75 nedochází. U materiálů HL-B75 byly zjištěny jen mírné změny hodnot bazálních difrakcí  $d_{001}$  montmorillonitu v B75 oproti původnímu B75. V infračervených spektrech materiálů HL-B75 dochází ke změnám absorbancí u všech materiálů, k významnějším posunům pásů však nedochází. U všech materiálů HL-B75 dochází k nárůstu absorbancí, primárně v pásech, které náleží jak HL tak i B75.

3) V poslední části předložené práce byla zkoumána interakce olovnatých iontů se vzorkem B75 (Pb-B75), dále pak s HL (Pb-HL) a také současná interakce olovnatých iontů se vzorkem B75 a HL (Pb-HL/B75). Práce se také věnuje vlivu hodnoty pH a hodnoty iontové síly na interakci  $\text{Pb}^{2+}$  iontů s B75 a HL. Byl zjištěn značný vliv HL na trvalé odstranění olovnatých iontů z vodného prostředí.

- Bylo zjištěno, že na samotný B75 lze bez úpravy iontové síly a při hodnotě pH 5 adsorbovat 0,428 mmol  $\text{Pb}^{2+}$ /g B75. Při upravené iontové síle pomocí NaCl na 0,1 mol/dm<sup>3</sup> dochází s rostoucí iontovou silou při nižších koncentracích  $\text{Pb}^{2+}$  iontů k poklesu adsorbovaného množství těchto iontů. S rostoucí koncentrací olovnatých iontů však dochází ke změně, kdy při vyšší iontové síle je adsorbované množství  $\text{Pb}^{2+}$  iontů vyšší, než při nižší iontové síle, což souvisí pravděpodobně se

vznikem komplexů  $[\text{PbCl}]^+$  a případnou tvorbou řetězených útvarů s dalšími volnými  $\text{Pb}^{2+}$  ionty v roztoku.

- Na samotné HL použité pro experimenty v této práci lze, v případě, že nebyla dodatečně upravována iontová síla, navázat maximálně 16 mmol  $\text{Pb}^{2+}$ /g HL. Při nízkých koncentracích olovnatých iontů (do 0,54 mmol/dm<sup>3</sup>) však nedochází téměř vůbec k zachytu kationtů  $\text{Pb}^{2+}$ . Při koncentracích  $\text{Pb}^{2+}$  iontů vyšších než 0,54 mmol/dm<sup>3</sup> dochází ke značnému nárůstu zachyceného množství až na maximální hodnotu uvedenou výše. Při úpravě iontové síly pomocí NaCl dochází k nárůstu zachyceného množství  $\text{Pb}^{2+}$ . Tento nárůst zachyceného množství  $\text{Pb}^{2+}$  iontů s rostoucí hodnotou iontové síly pravděpodobně způsobují opět anionty  $\text{Cl}^-$  tvořící s olovnatými ionty komplexy a umožňující tak tvorbu řetězených útvarů. HL při interakci s  $\text{Pb}^{2+}$  pomalu koagulují, kdy při nízkých koncentracích  $\text{Pb}^{2+}$  iontů je koagulované množství mnohem nižší, než při vysokých koncentracích.
- Při společné interakci jílu,  $\text{Pb}^{2+}$  a HL (Pb-HL/B75), nebylo zjištěno výraznější zvýšení adsorbovaného množství olovnatých iontů oproti B75. Z pohledu adsorpce HL však bylo prokázáno, že dochází k adsorpci téměř všech HL v celém koncentračním rozsahu  $\text{Pb}^{2+}$  kationtů. HL jsou tedy vázány v komplexu Pb-HL/B75 a budou pravděpodobně ovlivňovat pevnost vazby olovnatých iontů, čímž budou ovlivňovat odstraňování kationtů  $\text{Pb}^{2+}$  z životního prostředí prostřednictvím jejich depozice v tomto komplexu.
- Při zachycování  $\text{Pb}^{2+}$  iontů v komplexu Pb-HL/B75 hraje významnou roli hodnota pH, při níž k interakci dochází. Lze konstatovat, že s rostoucí hodnotou pH narůstá zachycené množství  $\text{Pb}^{2+}$  iontů. Do hodnoty pH 5,5 dochází k pozvolnému nárůstu zachyceného množství těchto iontů, nad touto hodnotou pH je nárůst zachyceného množství velmi výrazný, při vysokých hodnotách pH pravděpodobně vzniká špatně rozpustný  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ . Dále bylo zjištěno, že od hodnoty pH 3 dochází k pevnému navázání olovnatých iontů v komplexu Pb-HL/B75, kdy nedochází k jejich uvolnění ani výraznou změnou hodnoty pH, nebo iontové síly. Při hraniční hodnotě pH 5,5 je toto pevně zachycené množství 79 mg  $\text{Pb}^{2+}$ /g B75. Vazbou olovnatých iontů v komplexu Pb-HL/B75 pravděpodobně dochází k jejich odstraňování z vodného prostředí v přírodě, navíc  $\text{Pb}^{2+}$  ionty navázané v komplexu PbHL/B75 nejsou přístupné pro příjem živými organismy.
- Rovněž iontová síla nastavená základním elektrolytem (NaCl) má značný vliv na vazbu  $\text{Pb}^{2+}$  v komplexu Pb-HL/B75. S rostoucí iontovou silou klesá zachycené

množství olovnatých iontů v celém rozsahu zkoumaných hodnot pH (3 – 9). Při desorpci se zachováním iontové síly a hodnoty pH udržované při syceních, dochází k uvolnění  $\text{Pb}^{2+}$  iontů z povrchových funkčních skupin HL navázaných v komplexu Pb-HL/B75, desorbované množství HL je zanedbatelné. Při promytí materiálů Pb-HL/B75 demineralizovanou vodou bez úpravy hodnoty pH, čímž byla výrazně změněna hodnota iontové síly i pH, pak dochází k uvolňování HL i  $\text{Pb}^{2+}$  iontů, zde olovnaté ionty pocházejí z kationtových můstků, kterými se molekuly HL váží navzájem, případně k povrchu B75. Bylo tak zjištěno, že s rostoucí iontovou silou klesá deponované množství  $\text{Pb}^{2+}$  iontů. HL vykazují při adsorpci chování jako v přítomnosti bivalentních kationtů, v komplexu Pb-HL/B75 jsou tedy zachyceny téměř všechny HL v celém rozsahu hodnot pH, s rostoucí iontovou silou mírně narůstá adsorbované množství HL. Při desorpci a promývání se však projevuje i vliv  $\text{Na}^+$  iontů.

HL při kontaktu s B75 tedy adsorbují, přičemž adsorpce je ovlivňována řadou faktorů. Nejvíce tuto interakci ovlivňuje typ kationtu v roztoku. V přítomnosti bivalentních kationtů se velmi silně snižuje vliv ostatních faktorů. V přítomnosti monovalentních kationtů je naopak vliv dalších faktorů velmi silný. Interakce HL s B75 je také závislá na hodnotě pH a iontové síle, přičemž adsorbované množství HL klesá s rostoucí hodnotou pH a s klesající iontovou silou. Typ kationtu rovněž ovlivňuje rychlost adsorpce, v případě bivalentních kationtů v roztoku dochází k ustálení adsorbovaného množství HL na B75 už za 2 hodiny od smísení, v případě monovalentních iontů je k tomuto ustálení potřebný čas 17 hodin. Rovněž zachycené množství HL na B75 je mnohem vyšší v případě přítomnosti bivalentních kationtů v roztoku.

Těžké kovy představují typické polutanty v půdách, především v oblastech s intenzivní průmyslovou výrobou. Jako zástupce pro studium interakcí s HL a B75 bylo vybráno olovo. Olovnaté ionty se v přírodě mohou vyskytovat v rozpuštěné formě, adsorbované na povrch jílu, a také mohou interagovat s HL. Bylo zjištěno, že při interakci s HL bez přítomnosti B75 nedochází při nízkých koncentracích  $\text{Pb}^{2+}$  iontů k zachytu těchto iontů. K tomuto zachytu dochází až při vyšších koncentracích kationtů  $\text{Pb}^{2+}$ , kdy zároveň dochází také ke koagulaci HL, přičemž ale koagulát Pb-HL není příliš stabilní a tedy pravděpodobně nepředstavuje hlavní mechanismus depozice  $\text{Pb}^{2+}$  iontů. Při současné interakci B75,  $\text{Pb}^{2+}$  iontů a HL dochází ke tvorbě komplexu Pb-HL/B75, kde olovnaté



ionty tvoří kationtové můstky mezi HL a B75, případně mezi jednotlivými molekulami HL, čímž jsou v tomto komplexu mnohem pevněji vázány. Také byla pravděpodobně sledována tvorba dalších vrstev HL na již pokrytém povrchu B75 a v těchto dalších vrstvách jsou také zachycovány další olovnaté ionty. Tímto mechanismem dochází ke zvýšení celkového zachyceného množství olovnatých iontů. Zachycené množství  $\text{Pb}^{2+}$  iontů opět závisí hlavně na hodnotě pH roztoku a iontové síle, přičemž toto množství narůstá s rostoucí hodnotou pH a s klesající iontovou silou. I po značné změně hodnoty pH a iontové síly při promytí materiálů Pb-HL/B75 demineralizovanou vodou zůstaly v tomto materiálu pevně navázány kationty  $\text{Pb}^{2+}$ , je tedy pravděpodobné, že tímto mechanismem dochází k trvalému odstraňování olovnatých iontů z životního prostředí.

Objasnění možných mechanismů ostraňování těžkých kovů z životního prostředí je důležité obzvláště v našem kraji, který je poznamenán dlouholetou průmyslovou výrobou. Těžké kovy mohou být vyluhovány např. z uhelných odvalů, kde se ale také mohou nacházet HL vytvořené alterací zbytkového uhlí. HL se společně s těžkými kovy mohou takto dostat do okolního prostředí, kde mohou interagovat s jílovými částicemi obsaženými v půdě. Je tedy velmi důležité porozumět mechanismům, jejichž prostřednictvím dochází k odstraňování těchto polutantů z prostředí tak, aby se nedostávaly do potravního řetězce prostřednictvím jejich příjmu rostlinami. Tyto poznatky by měly být hlavním přínosem předložené práce.

## 7 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] ESSINGTON, M. E. *Soil and Water Chemistry: An Integrative Approach*. Boca Raton : CRC Press, 2004. 534 s. ISBN 0-8493-1258-2.
- [2] BREEN, C., et al. Na/Pb, Na/Cd and Pb/Cd exchange on a low iron Texas bentonite in presence of competing  $H^+$  ions. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 1999, 155, s. 211-219.
- [3] FENG, X.; SIMPSON, A. J.; SIMPSON, M. J. Chemical and mineralogical controls on humic acid adsorption to clay mineral surfaces. *Organic Geochemistry*. 2005, 36, s. 1553-1566.
- [4] SKOKANOVÁ, M.; DERCOVÁ, K. Humínové kyseliny, povod a štruktúra. *Chem. Listy*. 2008, 102, s. 262-268.
- [5] LIU, A.; GONZALES, R. D. Adsorption/Desorption in a system consisting of humic acid, heavy metals and clay minerals. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1999, 218, s. 225-232.
- [6] SALMAN, M.; EL-ESWED, B.; KHALILI, F. Adsorption of humic acid on bentonite. *Applied Clay Science*. 2007, 38, s. 51-56.
- [7] XU, D., et al. Adsorption of Pb(II) from aqueous solution to MX-80 bentonite: Effect of pH, ionic strength, foreign ions and temperature. *Applied Clay Science*. 2008, 41, s. 37-46.
- [8] DONAT, R., et al. Thermodynamics of  $Pb^{2+}$  and  $Ni^{2+}$  adsorption onto natural bentonite from aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2005, 286, s. 43-52.
- [9] KERNDORFF, H.; SCHNITZER, M. Sorption of metals on humic acid. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1980, 44, s. 1701-1708.
- [10] BOHN, H.L.; MCNEAL, B.L.; O'CONNOR, G.A. *Soil chemistry Second Edition*. New York : John Wiley & Sons, 1985. 341 s.
- [11] GUGGENHEIM, S.; MARTIN, R.T. Definition of Clay Mineral: Joint Report of the AIPEA and CMS nomenclature committees. *Clays and Clay Minerals*. 1995, 43, s. 255-256.
- [12] MARTIN, R.T., et al. Report of the Clay Minerals Society Nomenclature Committee: Revised classification of Clay Minerals. *Clays and Clay Minerals*. 1991, 39, s. 333-335.

- [13] WEISS, Z.; KUŽVART, M. *Jílové minerály, jejich nanostruktura a využití*. Praha : Karolinum, 2055. 282 s. ISBN 80-246-0868-5.
- [14] MCCAULEY, J.W.; NEWNHAM, R.E. Origin and prediction of ditrigonal distortions in Midas. *Amer. Mineral.* 1971, 56, s. 1626-1638.
- [15] WEISS, Z., et al. Deformation of coordination polyhedra and their sheets in phyllosilicates. *Eur. J. Mineral.* 1992, 4, s. 665-682.
- [16] *Science direct* [online]. 2011 [cit. 2011-08-07]. Dostupné z WWW: <<http://www.sciencedirect.com>>.
- [17] STEVENSON, F.J. *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*. New York : John Wiley & Sons, 1994. 512 s.
- [18] MACCARTHY, P. The principles of humic substances. *Soil Sci.* 2001, 166, s. 738-751.
- [19] JONES, M.N.; BRYAN, N.D. Colloidal properties of humic substances. *Advances in Colloid and Interface Science.* 1998, 78, s. 1-48.
- [20] *Brno University of Technology, Faculty of Chemistry* [online]. 2011 [cit. 2011-08-08]. Humic substances. Dostupné z WWW: <<http://www.fch.vutbr.cz/home/kucerik/RESEARCH%20HS.htm>>.
- [21] STEIN, L.T., et al. *The Role of Humic Substances in the Ecosystems and in Environmental protection*. Wroclaw : PTSH–Polish Society of Humic Substances, 1997. Conformational modelling of a proposed building block of humic acid: Searching chirally undefined conformational space, s. 73-77.
- [22] SCHULTEN, H.R.; SCHNITZER, M. A state of the art structural concept for humic substances. *Naturwissenschaften.* 1993, 80, s. 29-30.
- [23] BUFFLE, J.A.E. Les substances humiques et leurs interactions avec les ions minéraux. In *Conference Proceedings de la Commission d'Hydrologie Appliquee de A.G.H.T.M.. l'Universite d'Orsay*. Orsay : L'Universite d'Orsay, 1977. s. 3-10.
- [24] *Ghemical* [online]. 2006 [cit. 2011-08-08]. Dostupné z WWW: <<http://www.uku.fi/~thassine/projects/ghemical/>>.
- [25] PINHEIRO, J.P.; MOTA, A.M.; SIMÕES GONÇALVES, M.L. Complexation study of humic acids with Cadmium(II) and lead(II). *Analytica Chimica Acta.* 1994, 284, s. 525-537.
- [26] GUETZLOFF, T.F.; RICE, J.A. Does humic acid form a micelle?. *The Science of the Total Environment.* 1994, 152, s. 31-35

- [27] PIRET, E., et al. Some physico-chemical properties of peat humic acid. *Sci. Proc. R. Dublin Soc.*. 1960, A1, s. 69-79.
- [28] ROCHUS, W.; SIPOS, S. Dir Micellbildung bei Huminstoffen. *Agrochim.*. 1978, 22, s. 446-454.
- [29] STRUYK, Z.; SPOSITO, G. Redox properties of standard humic acids. *Geoderma*. 2001, 102, s. 329–346.
- [30] SZILÁGYI, M. Reduction of  $\text{Fe}^{3+}$  ion by humic acid preparations. *Soil Sci.*. 1971, 111, s. 233–235.
- [31] LOVLEY, D.R., et al. Humic substances as electron acceptors for microbial respiration. *Nature*. 1996, 382, s. 445–448.
- [32] EGLITE, I.; KLAVINS, M. Humic Substances: Nature's most versatile materials. In *11th International meeting of the Humic Substances Society Proceedings*. Boston : Humic Substances Society, 2002. s. 264.
- [33] DOULIA, D., et al. Adsorption of humic acid on acid-activated Greek bentonite. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2009, 340, s. 131–141.
- [34] SUTTON, R.; SPOSITO, G. Molecular simulation of humic substance–Ca-montmorillonite complexes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2006, 70, s. 3566–3581.
- [35] ARNARSON, T.S.; KEIL, R.G. Mechanisms of pore water organic matter adsorption to montmorillonite. *Marine Chemistry*. 2000, 71, s. 209-320.
- [36] TOMBÁCZ, E., et al. The role of reactive surface sites and complexation by humic acids in the interaction of clay mineral and iron oxide particles. *Organic Geochemistry*. 2004, 35, s. 257-267.
- [37] TOMBÁCZ, E., et al. Effect of electrolyte concentration on the interaction of humic acid and humate with montmorillonite. *Applied Clay Science*. 1988, 3, s. 31-52.
- [38] MURPHY, E.M., et al. Interaction of hydrophobic organic compounds with mineral-bound humic substances. *Environmental Science and Technology*. 1994, 28, s. 1291-1299.
- [39] SCHLAUTMAN, M.A.; MORGAN, J.J. Adsorption of aquatic humic substance on colloidal-size aluminium oxide particles: influence of solution chemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1994, 58, s. 4293-4303.
- [40] ABATE, G.; MASINI, J.C. Influence of pH, ionic strength and humic acid on adsorption of Cd(II) and Pb(II) onto vermiculite. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2005, 262, s. 33–39.

- [41] HIZAL, J.; APAK, R. Modeling of copper(II) and lead(II) adsorption on kaolinite-based clay minerals individually and in the presence of humic acid. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2006, 295, s. 1-13.
- [42] ZHOU, J.L., et al. The formation of humic coatings on mineral particles under simulated estuarine conditions - a mechanistic study. *Wat. Res.*. 1994, 28, s. 571-579.
- [43] MAJZIK, A.; TOMBÁČZ, E. Interaction between humic acid and montmorillonite in the presence of calcium ions. Interfacial and aqueous phase equilibria: Adsorption and complexation. *Organic Geochemistry*. 2007, 38, s. 1319-1329.
- [44] THENG, B.K.G. Clay-polymer interactions: summary and perspectives. *Clays and Clay minerals*. 1982, 30, s. 1-10.
- [45] DAVIS, G., et al. *Humic substances and chemical contaminants*. Madison, Wisconsin, USA : Soil Sci. Soc. of Am., 2001. Tight metal binding by solid phase peat and soil humic acid, s. 371-395.
- [46] BAHAM, J.; SPOSITO, G. Adsorption of dissolved organic carbon extracted from sewage sludge on montmorillonite and kaolinite in the presence of metal ions. *Journal of Environmental Quality*. 1994, 23, s. 147-153.
- [47] LEŠKO, J.; TRŽIL, J.; ŠTARHA, R. *Anorganická chemie*. Ostrava : VŠB-TU Ostrava, 1999. 256 s.
- [48] MUCK, A. *Základy strukturní anorganické chemie*. Praha : Academia, 2006. 508 s.
- [49] KULVEITOVÁ, H. *Využití acidifikace a speciální analýzy k hodnocení metalurgických odpadů*. Ostrava, 2005. 94 s. Habilitační práce. VŠB-TU Ostrava.
- [50] WANG, S., et al. Influence of pH, soil humic/fulvic acid, ionic strength, foreign ions and addition sequences on adsorption of Pb(II) onto GMZ bentonite. *Journal of Hazardous Materials*. 2009, 167, s. 44-51.
- [51] SINGH, B.K., et al. Effect of humic acid on sorption of trace metal ions by sodium aluminosilicate. *Desalination*. 2011, 268, s. 189-194.
- [52] INGLEZAKIS, V.J., et al. Removal of Pb(II) from aqueous solutions by using clinoptilolite and bentonite as adsorbents. *Desalination*. 2007, 210, s. 248-256.
- [53] WU, Z., et al. Effects of organic acids on adsorption of lead onto montmorillonite, goethite and humic acid. *Environmental Pollution*. 2003, 121, s. 469-475.
- [54] KURKOVÁ, M., et al. Humic acids from oxidized coals I. Elemental composition, titration curves, heavy metals in HA samples, nuclear magnetic resonance spectra of HAs and infrared spectroscopy. *Chemosphere*. 2004, 54, s. 1237-1245.

- [55] GHABBOUR, E.A., et al. Thermodynamics of metal cation binding by a solid soil-derived humic acid: Binding of Fe(III), Pb(II), and Cu(II). *Chemosphere*. 2006, 63, s. 477–483.
- [56] SHI, W., et al. Co-remediation of the lead-polluted garden soil by exogenous natural zeolite and humic acids. *Journal of Hazardous Materials*. 2009, 167, s. 136–140.
- [57] O'SHEA, T.A.; MANCY, K.H. The effect of pH and hardness metal ions on the competitive interaction between trace metal ions and inorganic and organic complexing agents found in natural waters. *Water Research*. 1978, 12, s. 703–711.
- [58] ČEŽÍKOVÁ, J., et al. Humic acids from coals of the North-Bohemian coal field q II. Metal-binding capacity under static conditions. *Reactive & Functional Polymers*. 2001, 47, s. 111–118.
- [59] COLES, C.A.; YONG, R.N. Humic acid preparation, properties and interactions with metals lead and cadmium. *Engineering Geology*. 2006, 85, s. 26–32.
- [60] ANIRUDHAN, T.S.; SUCHITHRA, P.S.; RADHAKRISHNAN, P.G. Synthesis and characterization of humic acid immobilized-polymer/bentonite composites and their ability to adsorb basic dyes from aqueous solutions. *Applied Clay Science*. 2009, 43, s. 336–342.
- [61] ANIRUDHAN, T.S.; RAMACHANDRAN, M. Surfactant-modified bentonite as adsorbent for the removal of humic acid from wastewaters. *Applied Clay Science*. 2007, 35, s. 276–281.
- [62] PRAUS, P., et al. Humic acids from oxidized coals: Capillary zone electrophoresis and mass-spectrometry study. *Acta Geodyn. Geomater.*. 2004, 136, s. 7–16.
- [63] NOVÁK, J., et al. Humic acids from coals of the North-Bohemian coal field I. Preparation and characterisation. *Reactive & Functional Polymers*. 2001, 47, s. 101–109.
- [64] BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E. Research Article Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.*. 1938, 60, s. 309–319.
- [65] MADEJOVÁ, J.; ARVAIOVÁ, B.; KOMADEL, P. FTIR spectroscopic characterization of thermally treated Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, and Li<sup>+</sup> montmorillonites. *Spectrochimica Acta Part A*. 1999, 55, s. 2467–2476.
- [66] KLIKA, Z.; WEISS, Z.; CHMIELOVÁ, M. Method of quantitative mineralogical analysis of rocks from their elementary chemical analysis.. In *Proceedings from The ninth conference on clay mineralogy and petrology*. Ostrava : AV ČSSR, 1986. s. 11–18.

- [67] PŘIKRYL, P. *Numerické metody matematické analýzy*. Praha : SNTL, 1985. 181 s.
- [68] KERAMOST a.s. [online]. 2011 [cit. 2011-08-19]. Dostupné z WWW: <<http://www.keramost.cz>>.
- [69] Severočeské doly a.s. [online]. 2011 [cit. 2011-08-19]. Dostupné z WWW: <<http://www.sdas.cz>>.
- [70] YING, L., et al. Adsorption thermodynamic and kinetic studies of dissolved chromium onto humic acids. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2008, 65, s. 25-29.

## 8 SEZNAM TABULEK

**Tab. 1:** Základní dělení fylosilikátů.

**Tab. 2:** Elementární složení Bentonitu 75 vyjádřené ve formě oxidů.

**Tab. 3:** Vlastnosti Bentonitu 75.

**Tab. 4:** Fázové složení B75.

**Tab. 5:** Základní vlastnosti použité soli HL.

**Tab. 6:** Množství vlhkosti a popela v použitých HL.



## 9 SEZNAM OBRÁZKŮ

- Obr. 1:** Struktura HK dle Steina [21].
- Obr. 2:** Struktura HK dle Schultena a Schnitzera [22].
- Obr. 3:** Struktura fulvové kyseliny dle Buffleta [23].
- Obr. 4:** Rozložení náboje v molekule HK, průměrná struktura dle Steina [21], modelováno v programu Ghemical [24].
- Obr. 5:** Adsorpční izotermy HL na jíl dle Fenga a kol. [3].
- Obr. 6:** Adsorpční izoterma HL na jíl dle Salmana a kol. [6].
- Obr. 7:** Distribuce forem Pb v závislosti na pH [50].
- Obr. 8:** Zachycená množství  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cd}^{2+}$  iontů v závislosti na množství HK adsorbovaných na jílu dle Liu a Gonzalese [5].
- Obr. 9:** Zachycená množství  $\text{Pb}^{2+}$  iontů v přítomnosti a bez přítomnosti HL dle Wanga a kol. [50].
- Obr. 10:** Kalibrační křivky HL s  $\text{Na}^+$  ionty pro vlnové délky 400 nm a 465 nm.
- Obr. 11:** Kalibrační křivky HL s  $\text{Ca}^{2+}$  ionty pro vlnové délky 400 nm a 465 nm.
- Obr. 12:** Kalibrační křivky HL s  $\text{Pb}^{2+}$  ionty pro vlnové délky 400 nm a 465 nm.
- Obr. 13:** Difraktogram zobrazující fázové složení a hodnotu bazální difrakce Bentonitu 75.
- Obr. 14:** IČ spektrum Bentonitu 75.
- Obr. 15:** TG záznam použitého Bentonitu 75.
- Obr. 16:** DSC záznam použitého Bentonitu 75.
- Obr. 17:** IČ spektrum HL Serva.
- Obr. 18:** Záznam termogravimetrické analýzy HL Servy
- Obr. 19:** Záznam analýzy DSC HL Servy
- Obr. 20:** Časová závislost adsorpce HL na B75 v přítomnosti  $\text{Na}^+$  a  $\text{Ca}^{2+}$  iontů v roztoku.
- Obr. 21:** Průběh změn hodnot pH v závislosti na čase proti původní hodnotě v čase 0 h při sorpci HL na B75 v přítomnosti  $\text{Na}^+$  a  $\text{Ca}^{2+}$  iontů v roztoku.
- Obr. 22:** Adsorbované množství HL na B75 v závislosti na hodnotě pH při použití **NaCl** jako základního elektrolytu.
- Obr. 23:** Pevně zachycená množství HL (po promytí materiálu demineralizovanou vodou) v závislosti na hodnotě pH udržované při sycení a na kationtu v roztoku.
- Obr. 24:** Změny hodnot pH v průběhu sycení a desorpčních kroků při použití **NaCl** jako základního elektrolytu.
- Obr. 25:** Adsorbované množství HL na B75 v závislosti na hodnotě pH při použití **CaCl<sub>2</sub>** jako základního elektrolytu.
- Obr. 26:** Změny hodnot pH v průběhu sycení a desorpčních kroků při použití **CaCl<sub>2</sub>** jako základního elektrolytu.
- Obr. 27:** Rozdíly adsorbovaného/desorbovaného množství HL v závislosti na použitém typu kationtu v roztoku (monovalentní nebo bivalentní) v jednotlivých experimentálních bodech (hodnoty pH 1, 3, 5, 7, 9 a 11).

- Obr. 28:** Závislost adsorbovaného množství HL na iontové síle při hodnotě **pH 3** a **NaCl** jako základním elektrolytem.
- Obr. 29:** Závislost adsorbovaného množství HL na iontové síle při hodnotě **pH 5** a **NaCl** jako základním elektrolytem.
- Obr. 30:** Závislost adsorbovaného množství HL na iontové síle při hodnotě **pH 7** a **NaCl** jako základním elektrolytem.
- Obr. 31:** Závislost adsorbovaného množství HL na iontové síle při hodnotě **pH 9** a **NaCl** jako základním elektrolytem.
- Obr. 32:** Závislost adsorbovaného množství HL na iontové síle při hodnotě **pH 3** a **CaCl<sub>2</sub>** jako základním elektrolytem.
- Obr. 33:** Závislost adsorbovaného množství HL na iontové síle při hodnotě **pH 5** a **CaCl<sub>2</sub>** jako základním elektrolytem.
- Obr. 34:** Závislost adsorbovaného množství HL na iontové síle při hodnotě **pH 7** a **CaCl<sub>2</sub>** jako základním elektrolytem.
- Obr. 35:** Závislost adsorbovaného množství HL na iontové síle při hodnotě **pH 9** a **CaCl<sub>2</sub>** jako základním elektrolytem.
- Obr. 36:** Pevně zachycené množství HL v závislosti na pH a iontové síle udržovaných při sycení v případě použití **monovalentních Na<sup>+</sup> iontů** při sycení.
- Obr. 37:** Pevně zachycené množství HL v závislosti na pH a iontové síle udržovaných při sycení v případě použití **bivalentních Ca<sup>2+</sup> iontů** při sycení.
- Obr. 38:** Difraktogramy vybraných materiálů na bázi HL-B75 připravených v předchozích experimentech.
- Obr. 39:** FTIR spektrum materiálu HL-B75 připraveného při pH 1, iontové síle 0,1 mol/l, se základním elektrolytem NaCl.
- Obr. 40:** FTIR spektrum materiálu HL-B75 připraveného při pH 1, iontové síle 0,1 mol/l, se základním elektrolytem CaCl<sub>2</sub>.
- Obr. 41:** FTIR spektrum materiálu HL-B75 připraveného při pH 11, iontové síle 0,1 mol/l, se základním elektrolytem NaCl.
- Obr. 42:** FTIR spektrum materiálu HL-B75 připraveného při pH 11, iontové síle 0,1 mol/l, se základním elektrolytem CaCl<sub>2</sub>.
- Obr. 43:** FTIR spektrum materiálu HL-B75 připraveného při pH 7, iontové síle 0,1 mol/l, se základním elektrolytem CaCl<sub>2</sub>.
- Obr. 44:** FTIR spektrum materiálu HL-B75 připraveného při pH 7, iontové síle 0,01 mol/l, se základním elektrolytem CaCl<sub>2</sub>.
- Obr. 45:** Adsorpční izotermy Pb-B75 bez úpravy iontové síly a s úpravou iontové síly na hodnotu 0,1 mol/dm<sup>3</sup>, při pH 5.
- Obr. 46:** Změny hodnot pH v průběhu ustavování rovnováhy pro adsorpční izotermu Pb-B75 bez úpravy iontové síly.
- Obr. 47:** Změny hodnot pH v průběhu ustavování rovnováhy pro adsorpční izotermu Pb-B75 s upravenou iontovou silou na 0,1 mol/dm<sup>3</sup> pomocí NaCl.
- Obr. 48:** Zachycené množství Pb<sup>2+</sup>, Pb-HL bez úpravy iontové síly při pH 5.

- Obr. 49:** Koagulovaná množství HL po interakci s  $\text{Pb}^{2+}$  v závislosti na počáteční koncentraci  $\text{Pb}^{2+}$  iontů, bez úpravy iontové síly, při pH 5.
- Obr. 50:** Změny hodnot pH v průběhu ustavování rovnováhy experimentu Pb-HL bez úpravy iontové síly a při pH 5.
- Obr. 51:** Zachycená množství  $\text{Pb}^{2+}$  iontů v závislosti na počáteční koncentraci těchto iontů bez úpravy iontové síly a s iontovou silou upravenou pomocí NaCl na  $0,1 \text{ mol/dm}^3$ , při pH 5.
- Obr. 52:** Koagulovaná množství HL po interakci s  $\text{Pb}^{2+}$  v závislosti na počáteční koncentraci  $\text{Pb}^{2+}$  iontů, s iontovou silou upravenou pomocí NaCl na  $0,1 \text{ mol/dm}^3$ , při pH 5.
- Obr. 53:** Adsorpční izoterma Pb-HL/B75 proložená experimentálními body.
- Obr. 54:** Adsorbované množství HL na B75 v závislosti na počáteční koncentraci  $\text{Pb}^{2+}$  iontů.
- Obr. 55:** Změny hodnot pH v průběhu ustavování rovnováhy při interakci B75,  $\text{Pb}^{2+}$  a HL.
- Obr. 56:** Srovnání zachyceného množství  $\text{Pb}^{2+}$  iontů na samotný B75, samotné HL a synergického efektu HL a B75.
- Obr. 57:** Zachycená množství  $\text{Pb}^{2+}$  iontů v komplexu Pb-HL/B75 po provedení jednotlivých kroků (3 sytící kroky a desorpční krok) v závislosti na pH. Iontová síla  $0,1 \text{ mol/dm}^3$ .
- Obr. 58:** Zachycená množství HL v materiálu Pb-HL/B75 po provedení jednotlivých kroků (3 sytící kroky a desorpční krok) v závislosti na pH. Iontová síla  $0,1 \text{ mol/dm}^3$ .
- Obr. 59:** Pevně zachycené množství  $\text{Pb}^{2+}$  iontů v komplexu Pb-HL/B75. Stav po promytí materiálů demineralizovanou vodou bez úpravy hodnoty pH.
- Obr. 60:** Pevně zachycené množství HL v komplexu Pb-HL/B75. Stav po promytí materiálů demineralizovanou vodou bez úpravy hodnoty pH.
- Obr. 61:** Změny hodnot pH v průběhu ustavování rovnováhy Pb-HL/B75 při jednotlivých sytících krocích, desorpčním kroku roztokem NaCl a promytí demineralizovanou vodou.
- Obr. 62:** Závislost adsorbovaného množství  $\text{Pb}^{2+}$  k komplexu Pb-HL/B75 na iontové síle nastavené pomocí NaCl při hodnotě **pH 3**, v přítomnosti HL.
- Obr. 63:** Závislost adsorbovaného množství HL v komplexu Pb-HL/B75 na iontové síle při hodnotě **pH 3**, v přítomnosti  $\text{Pb}^{2+}$  a  $\text{Na}^+$ .
- Obr. 64:** Závislost adsorbovaného množství  $\text{Pb}^{2+}$  v komplexu Pb-HL/B75 na iontové síle nastavené pomocí NaCl při hodnotě **pH 5**, v přítomnosti HL.
- Obr. 65:** Závislost adsorbovaného množství HL v komplexu Pb-HL/B75 na iontové síle při hodnotě **pH 5**, v přítomnosti  $\text{Pb}^{2+}$  a  $\text{Na}^+$ .
- Obr. 66:** Závislost adsorbovaného množství  $\text{Pb}^{2+}$  v komplexu Pb-HL/B75 na iontové síle nastavené pomocí NaCl při hodnotě **pH 9**, v přítomnosti HL.
- Obr. 67:** Závislost adsorbovaného množství HL v komplexu Pb-HL/B75 na iontové síle při hodnotě **pH 9**, v přítomnosti  $\text{Pb}^{2+}$  a  $\text{Na}^+$ .
- Obr. 68:** Pevně zachycená množství  $\text{Pb}^{2+}$  v komplexu Pb-HL/B75 při jednotlivých iontových silách v závislosti na pH.
- Obr. 69:** Pevně zachycená množství HL v komplexu Pb-HL/B75 při jednotlivých iontových silách v závislosti na pH.

## 10 POUŽITÉ ZKRATKY

**AAS** – atomová absorpční spektroskopie

**B75** – Bentonit 75

**CEC** – kationtová výměnná kapacita

**c<sub>poč</sub>** – počáteční koncentrace

**c<sub>rovn</sub>** – rovnovážná koncentrace

**d<sub>001</sub>** – hodnota bazální difrakce montmorillonitu

**DEMI** – demineralizovaná voda

**DSC** – diferenční skenovací kalorimetrie

**FK** – fulvové kyseliny

**FTIR** – infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

**HL** – huminové látky

**HL-B75** – materiály vzniklé adsorpcí huminových látek na Bentonit 75, adsorpce huminových látek na Bentonit 75

**HK** – huminové kyseliny

**HS** – humic substances

**MMT** – montmorillonit

**NaAc/HAc pufr** – aceto-acetátový pufr

**Pb-B75** – adsorpce Pb<sup>2+</sup> iontů na Bentonit 75

**Pb-HL** – adsorpce Pb<sup>2+</sup> iontů na huminové látky

**Pb-HL/B75** – současná interakce Pb<sup>2+</sup> iontů huminových látek a Bentonitu 75, materiály vzniklé touto interakcí

**PE** – polyethylen

**Q** – adsorbované množství

**RTG** - rentgen

**TG** – termogravimetrie

**UV-VIS** – spektroskopie ve viditelné a ultrafialové části spektra

**XRD** – prášková rentgenová difrakční analýza

**XRFS** – rentgenová fluorescenční spektroskopie

## 11 PUBLIKAČNÍ ČINNOST

### *Impaktované časopisy*

- [1] MUCHA, M.; PAVLOVSKÝ, J.; HERECOVÁ, L.; MÍČEK, D.; VĚŽNÍKOVÁ, H. Možnosti přípravy materiálů na bázi jílu-huminová látka. *Chemické listy*. 2012, [přijato do tisku]

### *Recenzované časopisy*

- [2] PAVLOVSKÝ, J.; HERECOVÁ, L.; MÍČEK, D.; VĚŽNÍKOVÁ, H.; MUCHA, M.; ŠTUDENTOVÁ, S.; DOLEŽALOVÁ WEISSMANNOVÁ, H. Využití nových materiálů na bázi jílových minerálů pro sorpci nebezpečných plynných polutantů (The utilization of new materials based on clay minerals for the sorption of gaseous pollutants). *Spektrum*. 2009, **9**(1), s. 68-71.
- [3] PAVLOVSKÝ, J.; MUCHA, M. Intercalation of humic acids on clay minerals by different procedures and study of intercalates properties using methods of chemical analysis. *Journal of Nanocomposites and Nanoceramics*. 2010, 1, s. 11-13.
- [4] PAVLOVSKÝ, J.; HERECOVÁ, L.; MÍČEK, D.; VĚŽNÍKOVÁ, H.; MUCHA, M.; ŠTUDENTOVÁ, S.; DOLEŽALOVÁ WEISSMANNOVÁ, H. Modifikované jílové minerály jako sorbenty organických plynných polutantů. *Spektrum*. 2010, **10**(1), s. 50-55.
- [5] PAVLOVSKÝ, J.; HERECOVÁ, L.; MÍČEK, D.; VĚŽNÍKOVÁ, H.; MUCHA, M.; ŠTUDENTOVÁ, S.; DOLEŽALOVÁ WEISSMANNOVÁ, H.; KOBĚRSKÁ, Z.; VASKOVÁ, I. Sorbenty na bázi jílu-huminová látka a jejich využití pro sorpci dichromanů. *Spektrum*. 2011, **11**(1), s. 54-59

### *Příspěvky do sborníků na konferencích*

- [6] PAVLOVSKÝ, J.; HERECOVÁ, L.; MÍČEK, D.; VĚŽNÍKOVÁ, H.; DOLEŽALOVÁ WEISSMANNOVÁ, H.; ŠTUDENTOVÁ, S.; MUCHA, M.; SLOVÁK, V.; RITZ, M. Metoda interkalace jílových minerálů jako možnost přípravy interkalátů pro sorpci nebezpečných polutantů ze životního prostředí. In: *Environmental and Safety Aspects of Fires and Accidents 2009, Proceedings of the International Conference 2009*. Trnava: AlumniPress MtF STU Trnava, 2009. s. 162-173.

- [7] PAVLOVSKÝ, J.; VYSTRČILOVÁ, T.; MUCHA, M.; SLOVÁK, V.; RITZ, M.; BRENDLER, E.; VALÁŠKOVÁ, M. Interkaláty na bázi sodného a vápenatého jílu z pohledu termické analýzy a dalších metod. In: *Ostravský seminář termické analýzy OSTA 2009*. Ostrava: Ostravská univerzita v Ostravě, 2009. s. 21.
- [8] MUCHA, M. Intercalation of humic acids to clay minerals., In: *Den doktorandů Fakulty metalurgie a materiálového inženýrství 2009*. Ostrava: VŠB-TU Ostrava, 2009. s. 21.
- [9] MUCHA, M. Influence of pH value and solution cation to humic acids sorption on clay mineral., In: *Den doktorandů Fakulty metalurgie a materiálového inženýrství 2010*, Ostrava: VŠB-TU Ostrava, 2010.s. 87-90.
- [10] MUCHA, M.; PAVLOVSKÝ, J. Depozice olovnatých iontů na bentonitu v přítomnosti huminových kyselin. In: *Nové poznatky v oblasti výzkumu a netradičního využití geomateriálů*. Ostrava: Ústav geoniky AV ČR, 2010. s. 109-117.
- [11] PAVLOVSKÝ, J.; MUCHA, M. Sorpce kationtového barviva methylenové violeťi 2B na jílové minerály. In: *Nové poznatky v oblasti výzkumu a netradičního využití geomateriálů*. Ostrava: Ústav geoniky AV ČR, 2010. s. 87-97.
- [12] KOBĚRSKÁ, Z.; PAVLOVSKÝ, J.; MUCHA, M. Sorpce dichromanů na interkaláty typu huminová kyselina-jíl. In: *Analýza organických látek*. Komorní Lhotka: 2 theta, 2010. s. 202-212.
- [13] PAVLOVSKÝ, J.; MUCHA, M. Sorpce methylenové violeťi 2B na jíly v závislosti na hodnotě pH. In: *Anorganická analýza v životním prostředí*. Komorní Lhotka: 2 theta, 2010. s. 158-164.